

MPSI | PTSI

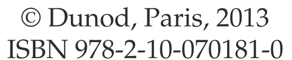
Bruno **Fosset**
Jean-Bernard **Baudin**
Frédéric **Lahitète**

Chimie
tout-en-un



Conception et création de couverture : Atelier 3+

DANGER



ISBN 978-2-10-070181-0

Table des matières

1 Transformation de la matière **1**

1 Les états de la matière . . . 1

1.1 États d'agrégation de la matière, notion de phase . . . 1

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation . . . 2

1.3 Propriétés des gaz . . . 3

1.4 L'état liquide . . . 7

1.5 États solides . . . 11

2 Les transformations de la matière . . . 13

2.1 Transformation physique. Diagramme d'état (p,T) . . . 13

2.2 Transformations nucléaires . . . 18

2.3 Transformations chimiques . . . 22

2.4 Description d'un système physico-chimique . . . 29

3 Étude de la transformation chimique . . . 32

3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre . . . 32

3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique . . . 37

3.3 Calcul des activités à l'équilibre . . . 42

3.4 Cas des équilibres physiques, coefficient de partage . . . 44

3.5 Cas des systèmes hétérogènes . . . 46

Synthèse . . . 48

Exercices . . . 50

Corrigés . . . 59

2 Classification périodique des éléments **71**

1 Structure de l'atome . . . 71

1.1 Protons, neutrons et électrons . . . 71

1.2 Existence d'isotopes, masse atomique . . . 75

1.3 Taille d'un atome ou d'un ion . . . 77

1.4 L'avènement de la chimie quantique : contexte historique . . . 77

2 Quantification de l'énergie . . . 78

2.1 Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière . . . 78

2.2 Énergie électronique, transition entre états . . . 79

2.3 États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes . . . 83

3 Nombres quantiques, notion d'orbitale atomique 88
3.1 Nombres quantiques n, ℓ, m 88
3.2 Notion d'orbitale atomique ; dégénérescence 89
4 Atome polyélectronique 90
4.1 Le spin de l'électron 91
4.2 Configuration électronique des atomes et des ions 92
5 Classification périodique des éléments 101
5.1 Genèse du tableau périodique 102
5.2 Aspect général de la classification périodique 102
5.3 Métaux et non-métaux, métalloïdes 105
5.4 Configuration électronique et classification périodique 105
6 Évolution de quelques propriétés atomiques 111
6.1 Énergie d'ionisation et affinité électronique 111
7 Étude de quelques familles de la classification 116
7.1 Les éléments du bloc s 116
7.2 Les éléments du bloc p 117
7.3 Les éléments du bloc d 119
8 Mise en œuvre expérimentale 119
8.1 Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène 119
8.2 Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux 121
8.3 Propriétés chimiques des dihalogènes et des halogénures 121
Synthèse 124
Activité documentaire : les radionucléides 125
Exercices 131
Corrigés 138

3 Modèle de Lewis des molécules et des ions 147
1 Association d'atomes : molécules et ions 147
1.1 Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison 147
1.2 Géométrie des molécules et des ions 148
2 Modèle de Lewis des molécules et des ions 149
2.1 Introduction : les modèles de la liaison chimique 149
2.2 Électrons de valence des atomes des blocs s et p 150
2.3 Octet des composés monoatomiques stables 150
2.4 Partage des électrons de valence ; symbolisme de Lewis 151
2.5 Règle de l'octet 151
2.6 Les symboles de Lewis 152
2.7 Nombre total d'électrons et de paires de valence 152
2.8 Représentation de Lewis des molécules simples 153
2.9 Liaisons multiples 154
2.10 Composés déficients en électrons 155
2.11 Charges formelles 156
2.12 Composés présentant des électrons célibataires 159
2.13 Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence 160

2.14 Molécules possédant des atomes du bloc *d* . . . 163
2.15 Représentations de LEWIS et réactivité chimique . . . 164
3 Mésomérie . . . 164
3.1 Plusieurs représentations de LEWIS possibles . . . 164
3.2 Délocalisation des électrons . . . 164
3.3 Formes mésomères et structure électronique . . . 165
3.4 Symbole de mouvement électronique . . . 166
3.5 Système conjugué et longueur de liaison . . . 168
4 Polarité des molécules . . . 169
4.1 Notion de moment dipolaire électrostatique . . . 169
4.2 Moment dipolaire d'une distribution de charge . . . 170
4.3 Moment dipolaire des molécules diatomiques . . . 170
4.4 Molécules polyatomiques . . . 171
4.5 Influence de la géométrie sur le moment dipolaire . . . 171
Synthèse . . . 173
Exercices . . . 174
Corrigés . . . 179

4 Cinétique chimique **189**
1 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique . . . 189
1.1 Système considéré . . . 189
1.2 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif . . . 190
1.3 Vitesse de réaction . . . 191
1.4 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre . . . 192
1.5 Types de réactions chimiques . . . 194
2 Méthodes expérimentales . . . 195
2.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique . . . 195
2.2 Exemples de méthodes physiques . . . 197
3 Analyse des résultats expérimentaux . . . 200
3.1 Méthode différentielle . . . 200
3.2 Méthode des vitesses initiales . . . 202
3.3 Méthode d'intégration . . . 203
3.4 Temps de demi-réaction . . . 208
3.5 Analyse des données . . . 210
4 Influence de la température sur la vitesse . . . 212
4.1 Résultats expérimentaux . . . 212
4.2 Équation d'ARRHÉNIUS . . . 213
4.3 Autres facteurs influençant la vitesse des réactions . . . 216
Synthèse . . . 218
Activité documentaire : notions de mécanisme réactionnel . . . 219
Exercices . . . 228
Corrigés . . . 236

5 Forces intermoléculaires **247**
1 Existence de forces intermoléculaires . . . 247
1.1 Nécessaire modélisation des systèmes étudiés . . . 247
1.2 Interactions engageant un ion . . . 248
1.3 Interactions entre un ion et un dipole mobile . . . 249
1.4 Interactions entre molécules polaires . . . 249
1.5 Interactions entre molécules polaires et non polaires . . . 250
1.6 Interaction de dispersion . . . 252
1.7 Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion . . . 252
1.8 Existence de la liaison hydrogène . . . 254
1.9 Effets des différentes interactions intermoléculaires . . . 255
2 Caractéristiques des solvants ; dissolution . . . 261
2.1 Caractéristiques d'un solvant . . . 261
2.2 Dissolution d'un composé, solvatation . . . 264
2.3 Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants . . . 267
2.4 Propriétés de conduction électrique dans un solvant . . . 268
2.5 Choix d'un solvant, chimie verte . . . 272
3 Utilisations des solvants (extraction, purification) . . . 273
3.1 Extraction liquide-liquide . . . 273
3.2 Recristallisation . . . 276
3.3 Chromatographie sur couche mince (CCM) . . . 277
3.4 Catalyse par transfert de phase (CTP) . . . 278
Synthèse . . . 281
Activité documentaire : effluents industriels . . . 282
Exercices . . . 290
Corrigés . . . 296

6 Le solide cristallin **303**
1 La cristallographie . . . 303
1.1 Aperçu historique . . . 303
1.2 L'étude expérimentale des cristaux . . . 304
2 Le cristal parfait . . . 306
2.1 Définitions . . . 306
3 Origine de la cohésion des solides . . . 310
3.1 Unité et diversité des solides . . . 312
3.2 Cristaux métalliques . . . 312
3.3 Cristaux ioniques . . . 314
3.4 Cristaux covalents . . . 317
3.5 Cristaux moléculaires . . . 319
3.6 Validité des modèles structuraux . . . 321
4 Cristaux métalliques . . . 322
4.1 Définitions . . . 322
4.2 Principe de construction des assemblages compacts . . . 323
4.3 Structure cubique faces centrées (*c.f.c.*) . . . 325

4.4 Structure hexagonale compacte (*h.c.*) . . . 331
4.5 Assemblage non compact : structure cubique centrée (*c.c.*) . . . 336
4.6 Structures cristallines des principaux métaux . . . 338
5 Cristaux covalents . . . 340
5.1 Le diamant . . . 340
5.2 Le graphite . . . 342
6 Cristaux ioniques . . . 344
7 Cristaux moléculaires . . . 349
Synthèse . . . 352
Activité documentaire : les alliages . . . 353
Exercices . . . 360
Corrigés . . . 367

7 Équilibres acido-basiques - Titrages **379**
1 Équilibres acido-basiques, généralités . . . 379
1.1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre . . . 379
1.2 Force d'un acide ou d'une base . . . 384
1.3 Diagrammes de prédominance . . . 386
1.4 Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange . . . 387
2 Méthode de la réaction prépondérante . . . 389
2.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente . . . 389
2.2 Mise en œuvre simplifiée de la méthode . . . 390
2.3 Un premier exemple simple . . . 391
3 État final d'équilibre : acides et bases . . . 393
3.1 Monoacides et monobases forts dans l'eau . . . 393
3.2 Acides faibles, bases faibles . . . 393
4 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges . . . 396
4.1 Ampholyte (espèce amphotère) . . . 396
4.2 Mélange acide faible/base conjuguée . . . 398
4.3 Mélange acide faible/base non conjuguée . . . 399
4.4 Mélange quelconque : exemple . . . 400
5 Titrages acido-basiques . . . 401
5.1 Généralités sur les titrages . . . 401
5.2 Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage . . . 404
5.3 Titrage acide fort/base forte . . . 405
5.4 Titrage d'un acide faible par une base forte . . . 412
5.5 Titrage de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases) 418
6 Détermination d'une constante d'acidité . . . 423
6.1 Résultat conductimétrique, titrages . . . 423
6.2 Méthode spectrophotométrique . . . 424
7 Suivi pHmétrique et conductimétrique d'un titrage . . . 425
7.1 Expérience réalisée, données . . . 425
7.2 Résultats expérimentaux . . . 426
7.3 Interprétation . . . 428

Synthèse 430
Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin 431
Exercices 434
Corrigés 446

8 Équilibres de solubilité **459**
1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse 459
1.1 Conditions d'existence d'un solide 459
1.2 Diagrammes d'existence/absence de solide 462
1.3 Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure 463
2 Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité 464
2.1 Exemple, mise en évidence 464
2.2 Généralisation, loi de modération 464
3 Intervention des réactions de complexation 464
3.1 Existence de complexes 465
3.2 Mise en évidence expérimentale 466
3.3 Généralisation, écriture de la réaction prépondérante 467
3.4 Application : solubilité en milieu complexant 467
3.5 Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution 468
4 Influence du pH sur la solubilité 469
4.1 Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée 469
4.2 Exemples 469
4.3 Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères 474
5 Titrages par précipitation 478
5.1 Principe du titrage 478
5.2 Expression $\text{pAg} = f(v)$ 479
5.3 Détermination du point équivalent, suivi du titrage 480
5.4 Méthode de VOHLARD 483
5.5 Titrage de mélanges 483
5.6 Titrage du mélange H_3O^+/Mg^{2+} 485
6 Mise en œuvre expérimentale 486
6.1 Protocole et résultats expérimentaux 486
6.2 Interprétation 487
Synthèse 491
Exercices 493
Corrigés 504

9 Oxydoréduction **517**
1 Généralités sur l'oxydoréduction 517
1.1 Transfert électronique, vocabulaire 517
1.2 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction 520
1.3 Nombres d'oxydation 522
1.4 Vocabulaire 528
2 Étude des piles 529

2.1 Définitions, structure d'une pile 529
2.2 Étude de la pile DANIELL 530
2.3 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction 532
2.4 Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile 536
3 Types d'électrodes 538
3.1 Électrodes de première espèce 538
3.2 Électrodes de deuxième espèce 540
3.3 Électrodes de troisième espèce 542
4 Prévision du sens de réaction 543
4.1 Diagrammes de prédominance ou d'existence 543
4.2 Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T° 545
4.3 Stabilité d'un nombre d'oxydation 550
4.4 Détermination d'un potentiel standard inconnu 550
5 Titrages par réaction d'oxydoréduction 555
5.1 Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+} 555
5.2 Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- 560
6 Mise en œuvre expérimentale 561
6.1 Buts, expériences réalisées 561
6.2 Exploitations des expériences réalisées 565
Synthèse 570
Activité documentaire : les piles à combustible 571
Exercices 573
Corrigés 585

10 Diagrammes potentiel-pH **605**
1 Tracé du diagramme *E*-pH de l'eau 605
1.1 Convention de tracé 606
1.2 Diagramme $E-$pH de l'eau, tracé du diagramme 607
2 Diagramme *E*-pH du fer 609
2.1 Conventions, diagramme de situation 609
2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent 613
2.3 Utilisation du diagramme 616
3 Diagramme *E*-pH du zinc 618
3.1 Conventions, diagramme de situation 618
3.2 Équations des frontières 620
3.3 Utilisation du diagramme 621
4 Diagramme *E*-pH du cuivre 622
4.1 Conventions, diagramme de situation 622
4.2 Équations des frontières 624
5 Utilisation : analyse d'un protocole expérimental 628
5.1 Protocole expérimental et résultat obtenu 628
5.2 Interprétation, lecture de diagrammes $E-$pH 628
Synthèse 631
Exercices et problèmes 632

Corrigés 644

Index **659**

Transformation de la matière

1

La matière est naturellement présente de façon courante sous forme solide, liquide ou gazeuse et ces états de la matière possèdent des propriétés physiques propres que nous nous attacherons à décrire. À de très hautes températures (typiquement plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent, noyaux et électrons se déplacent indépendamment et forment un mélange globalement neutre : on parle alors de plasma. Ce quatrième état de la matière, que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99 %). Sur Terre, on ne le rencontre pas à l'état naturel mais on le produit artificiellement en appliquant des champs électriques suffisamment puissants pour séparer le noyau de ses électrons dans les gaz.

La matière subit des transformations de façon permanente, celles-ci peuvent être de nature **physique** (changement d'état physique), **nucléaire** (transformation du noyau des atomes), ou **chimique** (modification de l'enchaînement des atomes au sein des entités chimiques présentes). Nous introduirons les grandeurs permettant la description d'un système (composition du système).

La transformation chimique revêt une importance particulière, en raison de l'étendue de son champ d'application : élaboration de nouveaux matériaux, utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des atomes. Une **équation chimique** permet de rendre compte de l'évolution constatée à l'occasion de la transformation chimique. L'**avancement** évalue l'état d'évolution du système siège d'une réaction chimique dont l'équation est donnée. Nous étudierons ici l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique, en nous attachant à déterminer l'état final du système. L'issue d'une transformation chimique peut correspondre à l'**équilibre chimique** ou à une situation **hors équilibre chimique** (cas des transformations totales).

1 Les états de la matière

1.1 États d'agrégation de la matière, notion de phase

L'eau H_2O peut être observée de façon courante dans **trois états d'agrégation différents** : la glace (eau solide), l'eau liquide et la vapeur d'eau. La transformation de l'un de ces états en un autre peut être facilement observée. Par exemple en élevant la température du corps pur H_2O, la glace fond à 0 °C et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à 100 °C (sous pression atmosphérique). Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les conditions d'observation (pression et température) ne sont pas toujours facile-

ment accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

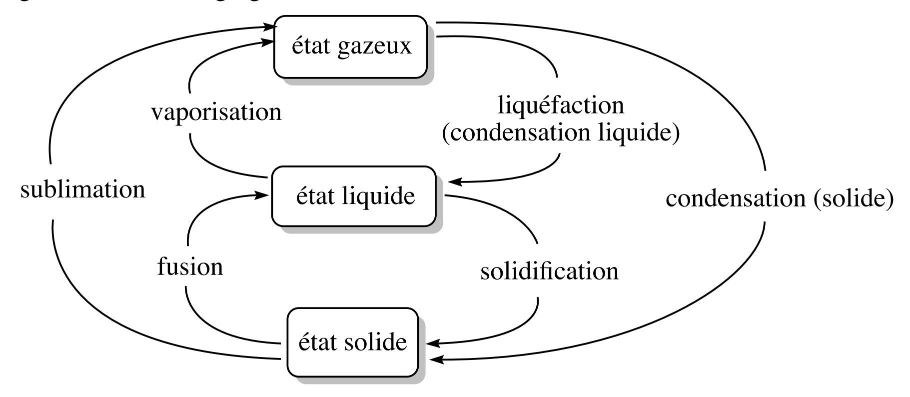


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'états de la matière

Définition

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

Nous parlerons donc de **phase** gazeuse, liquide ou solide d'un corps ou bien des différentes phases solides d'un corps. Par exemple le phosphore P est rencontré sous forme d'une première phase solide (phosphore noir) ou d'une deuxième phase solide (phosphore blanc). Le phosphore blanc est une phase solide du phosphore, de couleur blanche, très fortement inflammable et dégageant alors des vapeurs corrosives. Le phosphore noir est une phase solide du phosphore, de couleur noire, très peu réactive.

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation

Il n'est pas forcément évident de distinguer à l'échelle microscopique les différents états d'agrégation de la matière, en particulier l'état liquide et l'état gazeux. Dans un **solide cristallisé**, il existe un **ordre de position** : chaque atome, ion ou molécule occupe une position bien définie. Il existe aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques : les molécules ou les ions occupent une direction fixe, il n'y a pas de libre rotation. Les ordres de position et d'orientation sont observés sur des distances très grandes devant les distances intermoléculaires ou interatomiques. Ainsi, dans la glace, on trouve des molécules d'eau qui occupent des positions bien précises les unes par rapport aux autres, et qui s'orientent réciproquement de façon définie et prévisible, sur des distances qui peuvent dépasser 1000 fois la distance entre deux molécules voisines. À l'**état fluide**, il n'y a pas d'ordre de position ni d'orientation à grande distance. Connaître l'environnement d'une molécule d'eau de référence ne permet pas de savoir ce qui est observé à quelques diamètres moléculaires de distance. La différence entre l'**état liquide** et l'**état gazeux** peut se faire microscopiquement par la comparaison de deux distances :

- la distance a caractéristique d'une molécule ;
- la distance moyenne d entre deux molécules.

Si $d \gg a$, on rencontre des molécules à l'état gazeux, tandis que si $d \approx a$ on rencontre des molécules à l'état liquide (les molécules sont alors en contact). Il existe différentes situations d'ordre entre **état solide cristallisé** (ordre de position et d'orientation) et **état fluide** (désordre de position et d'orientation). On observe ainsi l'existence de **cristaux plastiques** pour lesquels il existe un ordre de position mais un désordre d'orientation (les molécules tournent sur elles-mêmes). Il s'agit d'une phase intermédiaire entre le solide et le liquide. On observe aussi l'existence de **cristaux liquides** pour lesquels il existe un ordre d'orientation, mais une mobilité possible des molécules (absence d'ordre de position).

1.3 Propriétés des gaz

Définition

Un **gaz** est une substance fluide qui occupe uniformément tout contenant.

Un gaz se **compresse** facilement et se **mélange complètement** avec tous les autres gaz. Une des propriétés les plus évidentes de cet état physique (et de l'état fluide de façon générale) est la suivante : un gaz exerce une **pression** sur son environnement.

Caractère moléculaire des gaz, modèle cinétique

Les propriétés caractéristiques des gaz permettent de construire un **modèle du gaz** à l'échelle moléculaire :

- un gaz se dilate pour immédiatement occuper tout contenant : les interactions entre molécules sont *a priori* de faible intensité, et la vitesse de déplacement des molécules est importante.
- un gaz est facilement compressible : il existe un grand espace entre molécules de gaz (on observe bien $d \gg a$ avec a la distance a caractéristique d'une molécule et d la distance moyenne entre deux molécules).

Le modèle prenant en considération ces propriétés est le **modèle cinétique**. Il décrit le gaz comme un ensemble de molécules éloignées se déplaçant sans cesse de façon aléatoire. La température du gaz est liée à la vitesse moyenne des molécules du gaz. Plus la température est élevée, plus les molécules du gaz s'agitent à vitesse importante.

Pression d'un gaz

La pression p est le rapport de la force F exercée par le gaz à la surface s sur laquelle elle s'exerce :

$$p = \frac{F}{s}.$$

La pression exercée par un gaz sur une surface provient des collisions de ses molécules avec la surface. La pression exercée par l'atmosphère est mesurée par un **baromètre**. La pression à l'intérieur d'une enceinte est mesurée par un **manomètre**. L'unité du système international (S.I.) pour la pression est le pascal (Pa) : $1\ \text{Pa} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$. Il est parfois

commode d'utiliser le bar (1 bar $= 10^5$ Pa) qui est représentatif de la pression atmosphérique à altitude nulle.

Modèle du gaz parfait, équation d'état

Le gaz parfait est un **modèle de gaz** qui suppose que les molécules de gaz sont **sans interaction** les unes avec les autres, plongées dans un milieu **homogène** et **isotrope**. Le modèle sera d'autant mieux vérifié que l'on a de bonnes raisons de penser que les forces entre molécules de gaz sont de faible intensité. Les interactions entre molécules sont étudiées au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

Les molécules gazeuses sont supposées dépourvues de **volume propre** (le volume occupé par les molécules, dit volume propre, est négligeable devant la volume disponible). Dans le modèle du gaz parfait, il existe une relation, dite **équation d'état des gaz parfaits**, liant pression p, volume V, température T et quantité de matière n^{gaz} du gaz :

$$pV = n^{\text{gaz}}RT$$

avec $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).



Dans cette équation, il faut prendre garde à utiliser un système cohérent d'unités. La pression est exprimée en Pa (pascal), le volume est exprimé en m^3 et la température est exprimé en K (kelvin).

L'équation des gaz parfaits est considérée comme une loi limite, elle exprime le comportement vers lequel les gaz réels tendent à basse pression et température élevée. Notons que les gaz obéissent assez bien à cette équation lorsque la pression est inférieure à 10^5 Pa, de sorte que l'hypothèse d'un comportement de gaz parfait n'occasionne généralement que de faibles erreurs.



Sauf avis contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont des gaz parfaits.

Exercice résolu

Pression exercée par un gaz

Calculer la pression exercée par 1,25 g de diazote N_2 contenu dans un flacon de volume $V_0 = 250$ mL à la température $\theta = 20$ °C (masse molaire du diazote $M = 28{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Réponse :

La quantité de matière gazeuse est calculée par :

$$n^{\text{gaz}} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = 4{,}46.10^{-2}\ \text{mol}.$$

La température en kelvin est calculée par : $T = \theta + 273,15 \approx 293$ K.
L'application de l'équation d'état des gaz parfait fournit :

$$p = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V_0} = \frac{4,46.10^{-2} \times 8,31 \times 293}{250.10^{-6}} = 434.10^3 \text{ Pa.}$$

Définition

Le **volume molaire** V_{m}^* d'un corps pur est le volume occupé par mole de constituant chimique pur.

Dans le cas d'un gaz parfait pur, le volume molaire s'exprime par :

$$V_{\text{m}}^* = \frac{V}{n^{\text{gaz}}} = \frac{RT}{p}.$$

Application numérique : dans le cas d'un gaz parfait pur, pour :
$\theta = 0$ °C (273,15 K) et $p = 1{,}013.10^5$ Pa (pression atmosphérique), $V_{\text{m}}^* = 22{,}4$ L·mol^{-1} ;
$\theta = 25$ °C (298,15 K) et $p = 1{,}013.10^5$ Pa (pression atmosphérique), $V_{\text{m}}^* = 24{,}8$ L·mol^{-1}.

Il est souhaitable de retenir l'ordre de grandeur de ce résultat (vingtaine de litres).

Cas des gaz réels

Les écarts de comportement des gaz réels par rapport au modèle du gaz parfait ont pour origine les faits suivants :

- les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles, elles possèdent un volume propre. Le volume offert au gaz est par conséquent inférieur au volume V total.
- Les molécules de gaz ne sont pas sans interaction. Il existe entre elles des forces d'attraction réciproque (forces de VAN DER WAALS, liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).

VAN DER WAALS a proposé en 1873 une équation d'état décrivant les gaz réels, sous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n^{\text{gaz}} RT$$

pour laquelle a et b sont des termes constants propres à chaque gaz. Le terme b (covolume) est assimilé au volume propre de l'ensemble des molécules de gaz. En cas d'insuffisance de cette dernière équation d'état, il sera possible d'utiliser l'équation d'état dite du Viriel, sous la forme :

$$pV_{\text{m}}^* = RT\left(1 + \frac{A}{V_{\text{m}}^*} + \frac{B}{V_{\text{m}}^{*2}} + \dots\right)$$

pour laquelle A, B... sont des fonctions de la température.

Mélange de gaz parfaits, pression partielle

Nous envisageons ici le mélange de plusieurs gaz parfaits constituant un **mélange parfait de gaz parfaits**. Dans un mélange parfait de gaz parfaits, le mélange de gaz est un gaz parfait et chaque gaz exerce une pression propre égale à celle qu'il exercerait s'il était seul dans le conteneur. Dans le cas du mélange parfait de deux gaz parfaits, nous observons :

$$p = p_1 + p_2 = \sum_{i=1}^{i=2} p_i.$$



Pour observer un mélange parfait de gaz parfaits, il ne suffit pas de mélanger deux gaz parfaits : ainsi le mélange de HCl(g) supposé gaz parfait avec NH_3(g) supposé gaz parfait n'engendre pas un gaz parfait. En effet, on observe une réaction chimique (réaction acido-basique) conduisant à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium $NH_4^+Cl^-$.

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz $n°$ i considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz $n°$ i.

Dans le cas du mélange de deux gaz (quantité de matière n_1^{gaz} et n_2^{gaz}) dans une enceinte de volume V à la température T, chaque gaz obéit à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_1 = \frac{n_1^{\text{gaz}} RT}{V}$$

et

$$p_2 = \frac{n_2^{\text{gaz}} RT}{V}.$$

Ainsi :

$$p = p_1 + p_2 = \frac{\left(n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}\right) RT}{V} = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V}$$

avec n^{gaz} la quantité de matière totale gazeuse. Le rapport $\frac{p_i}{p}$ s'exprime par :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}}$$

et :

$$\frac{p_2}{p} = \frac{n_2^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_2^{\text{gaz}}.$$

Les grandeurs x_1^{gaz} et x_2^{gaz} sont appelées **fractions molaires** en gaz 1 ou 2 dans le mélange gazeux. Nous remarquons que $x_1^{\text{gaz}} + x_2^{\text{gaz}} = 1$. Les grandeurs x_i^{gaz} sont sans dimension, leur rôle sera développé et généralisé aux phases autres que les phases gazeuses plus loin dans le chapitre.

Nous généralisons au mélange de N gaz constituant un mélange parfait de gaz parfaits les relations mises en évidence dans le cas du mélange de deux gaz. Dans le cas d'un mélange de N gaz parfaits, nous retiendrons les relations suivantes :

$$p = \sum_{i=1}^{i=N} p_i \qquad \text{avec :} \qquad p_i = \frac{n_i^{\text{gaz}} RT}{V} = x_i^{\text{gaz}} p \quad \text{et} \quad x_i^{\text{gaz}} = \frac{n_i^{\text{gaz}}}{\sum_{i=1}^{i=N} n_i^{\text{gaz}}}.$$

Exercice résolu

Composition d'un mélange gazeux

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2, la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à $p = 385.10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $p' = 250.10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par :

$$p = p(O_2) + p(N_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit $p' = p(N_2)$. Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{N_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(N_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{O_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{N_2}^{\text{gaz}}.$$

Application numérique : $x_{N_2}^{\text{gaz}} = 0,649$ et $x_{O_2}^{\text{gaz}} = 0,351$.

1.4 L'état liquide

Caractéristiques physiques de l'état liquide

L'état liquide possède une **faible compressibilité**, un manque de rigidité et une masse volumique élevée par rapport à un gaz. Ainsi dans le cas de l'eau liquide, le passage d'une pression égale à 1 bar à une pression égale à 2 bar ne réduit que faiblement le volume d'eau (environ 0,01 %).

Il existe au sein de la phase liquide des forces attractives qui maintiennent les molécules proches les unes des autres (forces de cohésion type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*). L'état liquide est un état **fluide condensé**, **désordonné** sur une grande distance : même s'il peut arriver que quelques molécules s'organisent de façon régulière sous l'effet des forces de cohésion (forces attractives entre molécules), les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Trois caractéristiques propres aux liquides peuvent être développées : existence d'une **tension superficielle**, de **capillarité** et d'une **viscosité**.

Définition

On appelle **tension superficielle** la résistance qu'oppose un liquide à l'augmentation de sa surface.

La tension superficielle est une force linéique (force répartie le long d'une ligne), elle est d'autant plus importante que les forces de cohésion internes au liquide sont intenses. Les liquides tendent à adopter des formes qui minimisent leur surface. Les gouttes de liquide tendent par conséquent vers une forme sphérique (forme présentant le plus petit rapport surface/volume).

Définition

On appelle **capillarité** d'un liquide l'ascension spontanée du liquide dans un tube capillaire dans le champ de pesanteur.

Le phénomène de capillarité est imputable à l'existence de forces de cohésion dans le liquide et à l'existence de forces d'adhésion (interaction attractive entre les molécules du liquide et celles de la paroi du récipient contenant le liquide). Si le diamètre du tube contenant le liquide est faible (capillaire), les forces d'adhésion dominent et peuvent permettre une ascension du liquide à une hauteur détectable. Une indication des forces relatives d'adhésion et de cohésion du liquide est la formation d'un **ménisque**, la surface courbe d'un liquide dans un tube étroit.

Ainsi, les bords du ménisque de l'eau dans un capillaire de verre sont courbés vers le haut (ils forment une surface concave) parce que les forces d'adhésion entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène ou les groupements -OH présents à la surface du verre ordinaire ont une intensité comparable (voire supérieure) aux forces de cohésion entre molécules d'eau. Dans un liquide comme le mercure, le **ménisque** est convexe (voir figure 1.2). Ce comportement est significatif d'un liquide dont les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion au verre.

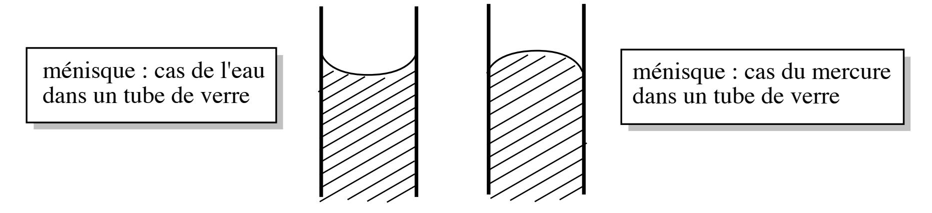


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d'un liquide dans un tube de verre

Définition

La **viscosité** d'un liquide est une mesure de la résistance du liquide à l'écoulement.

Plus la viscosité est élevée, plus l'écoulement du liquide est lent. La viscosité du liquide est une indication de la force des interactions attractives entre molécules liquides. Ainsi, les

liquides bénéficiant d'importantes forces de cohésion internes ont souvent une viscosité élevée. Il est cependant difficile de prédire la viscosité parce qu'elle ne dépend pas seulement de la force des interactions, mais aussi de l'aptitude des molécules liquides à changer de position lorsque le fluide s'écoule. Nous citerons à titre d'exemple le glycérol liquide, ou propane-1,2,3-triol, dont les molécules sont fortement associées par liaison hydrogène (cette interaction attractive est décrite au chapitre 5, *Forces intermoléculaires*) et se révèlent lentes à former de nouvelles liaisons hydrogène lorsque le fluide s'écoule. À titre de comparaison, l'eau liquide se révèle peu visqueuse alors que les molécules sont largement liées par liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, les molécules sont capables de réajuster rapidement le système de liaisons hydrogène qu'elles établissent avec les molécules voisines. La viscosité diminue habituellement lorsque la température augmente. Ainsi, l'eau s'écoule à travers un tube six fois plus vite à 100 °C qu'à 0 °C.

Pression de vapeur saturante d'un liquide

Nous envisageons un liquide A pur placé dans un cylindre fermé et maintenu à la température T. Le cylindre est muni d'un piston initialement au contact de la surface du liquide. En exerçant une force de traction sur le piston de façon à créer un espace vide au-dessus du liquide, on constate l'apparition de A à l'état gazeux au-dessus du liquide, remplissant l'espace dégagé par le mouvement du piston. La pression du gaz A situé au-dessus du liquide se stabilise à une valeur constante qui ne dépend que de la nature du liquide et de la température.

Définition

On appelle **pression de vapeur saturante** (ou tension de vapeur) d'un liquide A pur, et on note $p^*(A)$ (ou $p^{\text{sat}}(A)$), la pression du gaz sous laquelle on observe la coexistence entre la forme liquide et la forme gazeuse de A.

Plus la *valeur numérique* de la pression de vapeur saturante p^* est élevée, plus le liquide présente une forte aptitude à se transformer en gaz. À une température donnée, plus cette pression est élevée, plus le liquide est qualifié de **volatil**. À titre d'exemple, la pression de vapeur saturante de l'éther diéthylique est égale à 587 mbar à $\theta = 20$ °C tandis que la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 23 mbar à la même température. L'éther diéthylique se révèle donc être un liquide bien plus volatil que l'eau, cette conclusion est facilement vérifiable expérimentalement en laissant une bouteille d'éther diéthylique ouverte : en quelques heures la totalité de l'éther diéthylique se sera évaporée.

Cas particulier : les liquides ioniques

Les solvants liquides sont massivement utilisés dans l'industrie chimique (extraction de produits naturels, synthèse organique). De nombreux solvants présentent des risques d'intoxications car ils possèdent une pression de vapeur saturante élevée : à l'état liquide ils sont par conséquent capables d'émettre une quantité notable de molécules à l'état gazeux. On a développé une nouvelle classe de liquides appelés **liquides ioniques**. Ces liquides sont capables de dissoudre des composés organiques mais se retrouvent très peu à l'état gazeux. Un liquide

ionique typique est constitué par l'association d'un petit anion et d'un cation organique relativement grand. Nous proposons à la figure 1.3 un exemple de ce type d'association.

FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

Ce composé ne cristallise pas facilement, d'où son état de liquide à température ambiante et pression atmosphérique. L'attraction entre les cations et les anions a pour effet de diminuer considérablement la valeur de la pression de vapeur saturante, réduisant de ce fait la pollution de l'air par le solvant.

Cas particulier : les cristaux liquides

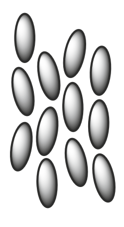
Un liquide, milieu isotrope, est transparent à la lumière (sauf dans le cas où les molécules constitutives du liquide absorbent celle-ci). En 1888, le botaniste Friedrich REINITZER constate que le benzoate de cholestéryle passe à la température de 145,5 °C de l'état solide à un état opaque mais liquide ; il se transforme à 178,5 °C en une phase liquide et transparente. Après avoir vérifié la pureté de son échantillon, il postule que le passage de l'état solide à l'état liquide procède ici en deux étapes, mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase aux propriétés intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide, appelée **cristal liquide**. L'arrangement spatial des molécules n'est ni celui du solide tridimensionnel, ni celui du liquide : les cristaux liquides sont des substances qui **coulent** à la manière de liquides visqueux, mais dont les molécules présentent une **disposition ordonnée**. Ce sont des exemples de **mésophases**, états de la matière intermédiaires entre le liquide et le solide. Un exemple typique de cristal liquide est le *para*-azoxyanisole (voir figure 1.4), dont la structure en bâtonnet permet un agencement parallèle.

FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

Trois classes de cristaux liquides diffèrent par la disposition de leurs molécules constitutives.

- Phase nématique : il existe une direction de l'espace privilégiée et les molécules sont orientées préférentiellement selon cette direction. Il n'existe pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation.
- Phase smectique : l'arrangement spatial s'organise par plans. Dans un plan, les molécules occupent des positions fixes (dans un plan, l'ordre est du type de celui observé dans les solides). Les plans sont indépendants les uns des autres.
- Phase cholestérique : les molécules forment des couches ordonnées, mais les molécules des couches voisines forment des angles différents et la disposition des molécules est hélicoïdale.

La figure 1.5 illustre des différents types de cristaux liquides, en représentant les molécules de façon simplifiée sous forme de bâtonnets.



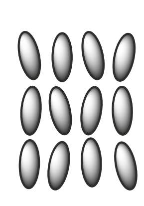
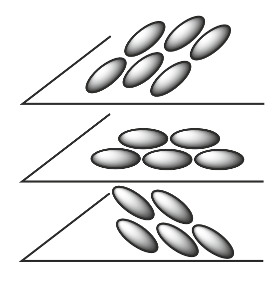



FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides


Le changement d'orientation des molécules d'un cristal liquide peut être provoqué par un champ électrique. Cette propriété est utilisée dans tous les dispositifs LCD (affichage par cristaux liquides : *Liquid Crystal Display*).

1.5 États solides

Le refroidissement d'un liquide conduit à sa solidification.

Solide cristallin

Dans un **solide cristallin**, les molécules, atomes ou ions constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique **régulière**. Le solide est ainsi constitué par la répétition régulière de **motifs structuraux**. Il est possible de déterminer expérimentalement la position des atomes, ions ou molécules dans un solide cristallin en dirigeant des rayons X sur le cristal. Les électrons de la matière qui reçoivent ces ondes électromagnétiques ré-émettent des ondes et le signal reçu par l'observateur contient des informations exploitables qui permettent de déterminer la position des atomes dans le solide. Les solides cristallins peuvent être classés en fonction des forces qui unissent les particules dont ils sont constitués.

- Cristaux métalliques : un **solide métallique** est cristallin. La liaison métallique peut être appréhendée en première approximation par l'interaction coulombienne attractive entre les électrons de valence (électrons externes) des atomes métalliques, délocalisés sur la totalité du système cristallin et les ions métalliques positifs résultant du détachement des électrons de valence à partir des atomes du métal.
- Cristaux ioniques : la cohésion d'un **solide ionique** peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposés. Dans un cristal ionique, chaque ion est entouré par des ions de charge opposée.
- Cristaux moléculaires : un **solide moléculaire** est constitué par des molécules neutres liées par des forces attractives de type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).
- Cristaux covalents : un **solide covalent** (ou macrocovalent) est constitué par des particules maintenues ensemble par liaisons covalentes. Le carbone solide, à l'état de diamant ou de

graphite, est un exemple de ce type de structure.

Le solide cristallin donne lieu à un étude précise en deuxième période (voir chapitre 6, *Le solide cristallin*).

Existence de variétés allotropiques

Ce paragraphe est en lien direct avec le paragraphe précédent. Certains solides peuvent exister sous plusieurs formes cristallines aux propriétés physiques pouvant se révéler très différentes alors que la seule modification structurale provient de la disposition spatiale relative des atomes de la phase solide. On parle de **variétés allotropiques**, formes allotropiques, ou allotropes. Les espèces chimiques présentant la propriété d'exister sous plusieurs variétés allotropiques sont dites **polymorphes**.

Ainsi, le carbone solide peut exister notamment sous forme de diamant ou de graphite. Le diamant est un matériau d'une très grande dureté, isolant électrique, utilisé par exemple comme abrasif durable ou couche protectrice des trépans (forets dans l'industrie pétrolière). Le graphite est un solide noir, conducteur électrique, utilisé par exemple dans les mines de crayons. Dans les cristaux métalliques, il peut exister plusieurs variétés allotropiques d'un même élément chimique. Elles sont en général repérées par une lettre grecque. On rencontre ainsi le fer α et le fer γ qui se distinguent par l'arrangement des atomes dans le cristal.

Solide amorphe

Lorsqu'on refroidit rapidement un liquide visqueux, on assiste à la formation d'une structure rigide avant que les molécules n'aient eu le temps de s'orienter de façon régulière et ordonnée. Il s'agit d'un **liquide désordonné figé** par le froid. De tels matériaux sont appelés **solides amorphes**, ou **solides vitreux**. Les solides amorphes se distinguent par l'absence d'un point de fusion net. Un exemple typique de solide de ce type est le verre, obtenu par solidification de la silice fondue. De nombreux polymères donnent lieu à l'état solide à la formation de solides amorphes.

Solide semi-cristallin

La situation du solide semi-cristallin peut être observée dans le cas de phases solides polymères. En effet, la majorité des polymères est incapable de former un solide entièrement cristallin et présente une phase solide intermédiaire entre le solide cristallin et le solide amorphe. Cet état est appelé **état semi-cristallin**.

Le **taux de cristallinité** massique (x_{m}) correspond à la masse de polymère à l'état cristallin (m_c) rapportée à la masse totale de polymère (m_t) :

$$x_{\text{m}} = \frac{m_c}{m_t}.$$

Lorsque le taux de cristallinité est faible, il se forme des domaines de petites dimensions appelés **cristallites** dispersés dans une matrice amorphe. Ces cristallites correspondent à l'arrangement régulier et ordonné des molécules de polymères. Lorsque le taux de cristallinité est élevé, les zones cristallines s'organisent sous forme de lamelles, la phase amorphe étant rejetée en dehors de ces zones lamellaires.

2 Les transformations de la matière

2.1 Transformation physique. Diagramme d'état (p, T)

Nature d'une transformation physique, exemples

Définition

On appelle **transformation physique** une transformation de l'état physique sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire.

Tout changement de phase courant et très facilement observable du type ébullition, fusion ou sublimation est un exemple de transformation physique. Nous fournissons ci-après quelques exemples de transformations physiques moins couramment observables.

Transition vitreuse

Par refroidissement d'un liquide au-dessous de sa température de fusion, la cristallisation peut dans certains cas être évitée si on refroidit le liquide suffisamment rapidement. Le système reste liquide à une température inférieure à la température de fusion. On parle de **liquide surfondu**.

Si on diminue encore la température du système, sa viscosité augmente très fortement et il devient solide (le système se fige). Le système est dans un état appelé **état vitreux**. La transformation du liquide en solide vitreux est la **transition vitreuse**, elle est observée dans des systèmes extrêmement variés : liquides organiques ou inorganiques, protéines, polymères...

Transition entre deux allotropes métalliques : recalescence du fer

Le fer peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines : au-dessous de 906 °C il est sous la variété α tandis qu'au-dessus de cette température la variété stable correspond à la variété γ, plus dense que la variété α. On peut montrer expérimentalement la transition entre variété allotropique par une expérience simple. Un fil de fer est tendu entre deux potences ; on lui suspend en son milieu une masselotte d'une dizaine de grammes. Les extrémités sont reliées par des connexions à une alimentation électrique, ce qui permet de faire passer un courant de forte intensité dans le fil (de l'ordre de 20 A).

Au fur et à mesure que la température augmente par effet JOULE, le fil se dilate. Comme sa section restant constante, la longueur du fil augmente et la masse descend. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que le fil devienne rouge, afin d'atteindre une température supérieure à 906 °C. En arrêtant le passage du courant dans le fil, le fil commence à refroidir et se contracte. On voit la masse remonter jusqu'à la température de 906 °C, pour laquelle le fer change de forme allotropique pour passer de la variété γ à la variété α moins dense. Le fil se dilate et la masse redescend alors brusquement. En poursuivant la diminution de température, on constate enfin que le fil recommence à se contracter régulièrement et la masse remonte.

Transition entre deux allotropes métalliques : peste de l'étain

La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc $\text{Sn}(\beta)$. Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline $\text{Sn}(\beta)$ devient instable. La forme stable est alors l'étain gris $\text{Sn}(\alpha)$. En présence d'un germe, l'étain blanc se transforme alors en étain gris. Cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de la densité, et donc d'une augmentation du volume : l'objet subissant

la transformation se fissure, puis devient pulvérulent. Les germes susceptibles de permettre la transition n'existent généralement pas à température positive, ce qui permet la conservation d'objets en étain blanc, la transformation de la forme β en forme α étant très lente.

Le contact par grand froid avec une grain de poussière d'étain gris (germe dont la présence accélère considérablement la vitesse de la transformation Sn(β) $\rightarrow$ Sn(α)) provoque une brusque transition physique entre l'étain blanc et l'étain gris, réduisant en poussière l'objet subissant le phénomène. Ce phénomène est connu sous le nom de peste de l'étain. On raconte que cette peste de l'étain est intervenue durant la retraite de Russie des troupes napoléoniennes, les boutons en étain des uniformes des soldats, ainsi que leur vaisselle ayant été réduits en poussière.

Transition entre deux allotropes du carbone
Le principe de synthèse du diamant artificiel repose sur la transformation physique :

$$\text{C (graphite)} \qquad = \qquad \text{C (diamant)}$$

rendue possible à forte température et à forte pression. On utilise une énorme presse hydraulique, permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 60 000 bar, avec une température voisine de 1400 °C.

Diagramme de phases du corps pur : présentation

Définition

Le **diagramme de phases** d'un corps pur est la représentation graphique des conditions de température T et de pression p auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables.

Le plan est divisé en régions correspondant aux **domaines d'existence** de chaque état. Un diagramme de phase laisse apparaître des **frontières** entre domaines. Ces frontières indiquent les conditions de pression et de température pour lesquelles deux phases coexistent (on dit que les deux phases sont en **équilibre**). Nous présentons à la figure 1.6 la forme du diagramme d'état (p,T) pour la plupart des corps purs, à l'exception notable de l'eau.

L'attribution des différentes zones délimitées par les frontières fournies aux domaines d'existence des phases solide, liquide ou gaz est facilement réalisée : à basse pression et/ou forte température le corps pur est présent à l'état gazeux tandis qu'à forte pression et/ou basse température le corps pur est présent à l'état solide. Tout point situé sur une frontière identifie des conditions (p,T) pour lesquelles il y a coexistence entre deux phases. Il s'agit alors en fait d'une situation d'équilibre dit **équilibre dynamique** : en permanence des molécules du corps pur quittent et gagnent chacune des phases coexistantes, sans pour autant modifier la composition globale du système diphasé.

La frontière notée (V) est appelée **courbe de vaporisation**, la frontière notée (S) est appelée **courbe de sublimation**, et la courbe notée (F) est appelée **courbe de fusion** du corps pur. La courbe de vaporisation entre les domaines d'existence du liquide et du gaz représente une fonction du type $p(T)$ pour laquelle on observe la coexistence entre les phases liquide et gaz.

Il s'agit de la **pression de vapeur saturante** fonction de de la température. Nous pouvons interpréter la transformation physique d'un système à partir d'un diagramme d'état (p,T) : voir la figure 1.7.

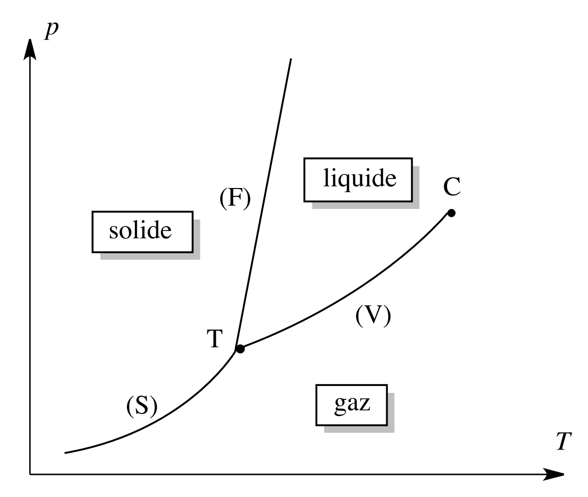


FIGURE 1.6 – Allure générale d'un diagramme de phases (p,T)

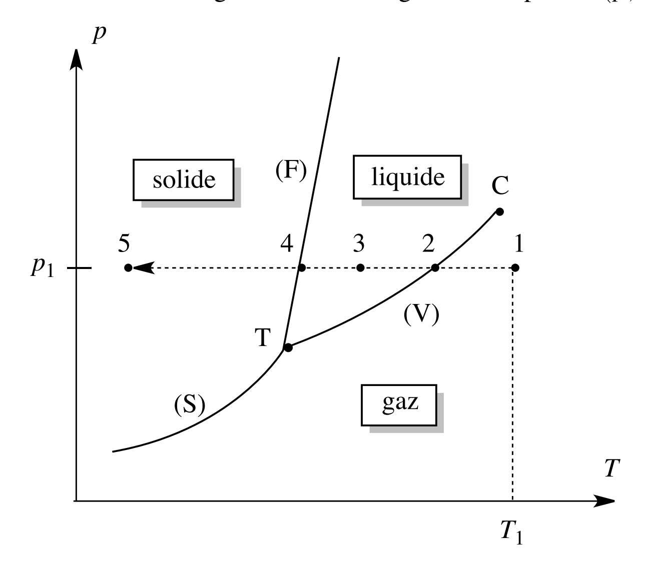


FIGURE 1.7 – Transformation physique étudiée

Le point 1 de coordonnées (T_1, p_1) correspond à la situation du système initial que nous proposons d'étudier. Ce système est entièrement gazeux car le point 1 appartient au domaine d'existence du corps pur gazeux. Ce système fermé (n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur) subit une diminution de la température à pression constante. Le point représentatif de l'état du système sur le diagramme présenté (de coordonnées (p,T)) se déplace

sur la droite horizontale d'équation $p = p_1$ et rencontre successivement les points 2, 3, 4 et 5. Au point 2, il y a coexistence de la phase gaz et de la phase liquide (liquéfaction du gaz). Au point 3 le système ne contient qu'une phase liquide. Au point 4 il y a coexistence de la phase liquide et de la phase solide (solidification du liquide), et au point 5 le système est entièrement solide. Les températures T_2 (au point 2) et T_4 (au point 4) qui peuvent être lues sur un diagramme de phase sont respectivement les **températures d'ébullition** (ou de liquéfaction) et de **fusion** (ou de condensation) du corps pur à la pression d'étude p_1.

Diagramme de phases du corps pur : points particuliers

Nous repérons deux points particuliers sur la diagramme de phases (p,T) :

- Point T : le point T de coordonnées (p_T, T_T) est appelé **point triple**. Il correspond à la situation de pression et de température pour laquelle les trois phases (solide, liquide, gaz) coexistent.
- Point C : le point C de coordonnées (p_C, T_C) est appelé **point critique**. Il s'agit de l'extrémité de la **courbe de vaporisation** qui s'arrête brusquement. Un fluide très proche de son point critique change de façon continue de l'état liquide à l'état gazeux, causant des fluctuations de densité d'une région à l'autre. Ces fluctuations diffusent fortement la lumière (comme un brouillard) et le système paraît laiteux. Cet effet est appelé **opalescence critique**. Pour des températures supérieures à T_C ou des pressions supérieures à p_C, la phase gaz se confond avec la phase liquide sous forme d'une phase uniforme appelée **fluide supercritique**. Ce fluide supercritique remplit le récipient qui le contient et il n'y a plus d'interface liquide/gaz.

Exemple de diagramme de phases : cas de l'eau

La caractéristique principale du diagramme d'état de l'eau est située sur la **courbe de fusion** (frontière entre les domaines d'existence du solide et du liquide). En effet, la courbe de fusion est décroissante, ce qui signifie que la température de fusion de l'eau diminue au fur et à mesure que la pression augmente (voir figure 1.8). Ce comportement, contraire à celui observé pour la plupart des corps purs, est à corréler au fait que la masse volumique de l'eau solide est inférieure à la masse volumique de l'eau liquide. Les coordonnées du point triple et du point critique sont :

T (273,2 K ; 0,008 bar)   C (647,2 K ; 221,0 bar).

Pour une pression supérieure à la pression atmosphérique, la température de congélation de l'eau est inférieure à 0 °C. Ainsi, si on soumet de la glace à une pression extérieure alors que la température demeure constante, on peut provoquer la transformation de la glace en liquide. Ainsi, en Arctique, il est possible d'observer de l'eau liquide sous les épaisses calottes de glace (parfois plusieurs kilomètres d'épaisseur) même à une température très inférieure à 0 °C (la pression est alors considérable).

Le diagramme d'état (p,T) de l'eau permet de comprendre le procédé de **lyophilisation**, qui consiste à éliminer l'eau des aliments (en général d'origine végétale) en vue de leur conservation. En abaissant la température, les aliments gorgés d'eau sont solidifiés à pression constante ($A \rightarrow B$). Une brusque détente produite à température constante (diminution de la

pression $B \rightarrow C$) et une augmentation de la température ($C \rightarrow D$) provoquent la sublimation de l'eau. On obtient des aliments exempts d'eau à l'issue de ces transformations successives, résumées sur le diagramme précédent (évolution du système depuis le point A, jusqu'au point D). Notons qu'une transformation directe qui conduirait directement du point A au point D n'est pas satisfaisante pour les aliments dont on souhaite extraire l'eau (la détente provoque une explosion des cellules végétales).

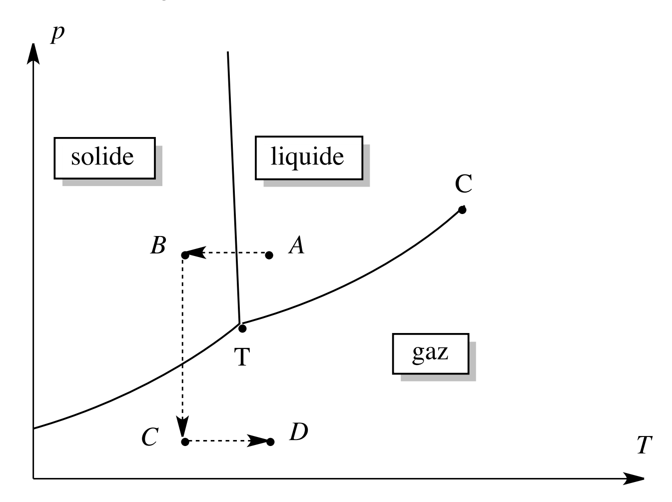


FIGURE 1.8 – Cas particulier du diagramme de phases de l'eau

Nous avons présenté une version simplifiée du diagramme de phases de l'eau. Il faut savoir que la réalité des diagrammes de phases des corps purs est bien plus complexe, notamment à cause de l'existence de variétés allotropiques à l'état solide. Nous présentons à la figure 1.9 page 18 le diagramme de phases de l'eau faisant apparaître différentes variétés allotropiques de la glace (désignées sous la forme glace I, glace II, glace III, *etc.*). On notera le changement d'échelle sur l'axe des ordonnées à 2 bar.

Exemple de diagramme de phases : cas du dioxyde de carbone

Le diagramme d'état du dioxyde de carbone est du type général présenté (courbe de fusion croissante). Les coordonnées du point triple et du point critique sont :

$$\text{T}\ (217\ \text{K}\,;\ 5{,}11\ \text{bar}) \qquad \text{C}\ (304\ \text{K}\,;\ 72{,}8\ \text{bar}).$$

Notons que la pression atmosphérique est inférieure à la pression du point triple, de sorte que le dioxyde de carbone liquide n'existe pas dans les conditions habituelles de pression (il faut appliquer une pression au moins égale à $p = 5{,}11$ bar). Le dioxyde de carbone solide exposé à l'air libre se **sublime**. On utilise le dioxyde de carbone dans les extincteurs chimiques, dans lesquels il existe à l'état liquide à 25 °C sous forte pression. En s'échappant de l'extincteur, $CO_2(\ell)$ est transformé en $CO_2(g)$ sous la pression atmosphérique. Les vapeurs plus denses que l'air aident à étouffer le feu. Par ailleurs, la transformation liquide-gaz s'accompagne d'un important refroidissement, ce qui aide à éteindre le feu (le brouillard produit correspond

à la congélation de la vapeur d'eau présente dans l'air). Le dioxyde de carbone sous sa forme **supercritique** est utilisé dans un nombre croissant de procédés industriels en tant que solvant. La température T_C et la pression p_C sont facilement accessibles et il est peu coûteux. Le grand avantage du dioxyde de carbone sous forme supercritique vient du fait qu'aucun résidu nocif ne reste après évaporation du solvant. Il peut ainsi être utilisé pour la préparation d'aliments ou de produits pharmaceutiques. On l'utilise par exemple pour extraire la caféine du thé, ou encore pour réaliser des nettoyages à sec (ce qui évite l'utilisation de solvants chlorés fortement toxiques).

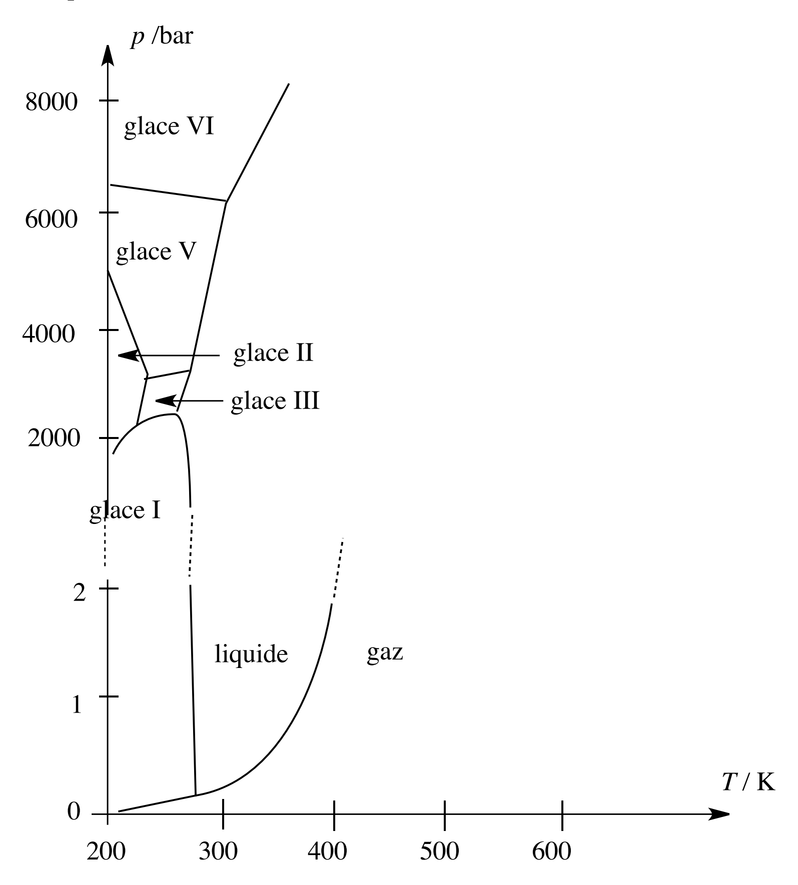


FIGURE 1.9 – Allure générale du diagramme de phases de l'eau

2.2 Transformations nucléaires

De nombreux **noyaux** sont instables et émettent spontanément des **particules subatomiques** et des **radiations** de haute énergie. Ce processus appelé **radioactivité** est un exemple de transformation (ou décomposition) nucléaire. C'est en 1896 que le scientifique français H. BECQUEREL constata qu'un morceau de minerai d'uranium pouvait imprimer sa propre

image sur une plaque photographique en absence de toute lumière. La radioactivité se manifeste par l'émission par le noyau de particules α (noyaux d'atomes d'hélium $^{4}_{2}$He se déplaçant à vitesse élevée), de particules β^- (électrons) ou de particules β^+ (positons, voir plus loin). L'émission de particules est souvent accompagnée de radiation de haute énergie (rayons γ). La radioactivité est un phénomène aussi bien naturel qu'artificiel : il est observé dans des noyaux rencontrés à l'état naturel (comme l'uranium), et dans des noyaux instables issus de procédés nucléaires artificiels.

Types de radioactivités observées

Le premier type de radioactivité est la radioactivité de type α : il s'agit du phénomène de libération de particules α par le noyau. C'est précisément le phénomène observé dans le cas de l'uranium (isotope $^{238}_{92}$U). Le processus est décrit par l'**équation nucléaire** :

$$^{238}_{92}\text{U} \quad = \quad ^{234}_{90}\text{Th} \; + \; ^{4}_{2}\text{He}.$$

Le produit qui apparaît est du thorium Th car le **numéro atomique** Z qui résulte du départ de la particule α est égal à $Z = 92 - 2 = 90$. La réaction est une **transmutation nucléaire** (transformation d'un élément chimique défini par son numéro atomique en un nouvel élément chimique défini lui aussi par son numéro atomique).


Lors de l'écriture d'une équation nucléaire, il convient de veiller à **la conservation du nombre de protons et du nombre de neutrons**.

Le deuxième type de radioactivité est la radioactivité de type β^- : il s'agit du phénomène de libération d'électrons extrêmement rapides. Dans les équations nucléaires, les électrons sont notés $^{0}_{-1}e$ (-1 indique la charge négative). Afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, PAULI a constaté dès 1930 que la réaction s'accompagne de l'émission de particules appelées **antineutrinos** (électroniques) et notées $^{0}_{0}\overline{\nu_e}$. Nous proposons l'exemple de décomposition de l'indium (isotope $^{116}_{49}$In) :

$$^{116}_{49}\text{In} \quad = \quad ^{116}_{50}\text{Sn} \; + \; ^{0}_{-1}\text{e} \; + \; ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$$


Notons la conservation du nombre de masse et l'augmentation de une unité du numéro atomique.


Les électrons ne préexistent pas dans le noyau, le processus correspond à la transformation d'un neutron en proton dans le noyau dont le bilan suivant peut rendre compte :

$$^{1}_{0}\text{n} \quad = \quad ^{1}_{1}\text{p} \; + \; ^{0}_{-1}\text{e} \; + \; ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$$

Dans le bilan précédent p désigne le proton et n désigne le neutron.

Le troisième type de radioactivité est la radioactivité de type β^+ : il s'agit du phénomène de libération de positons. Le positon (ou positron) est l'antiparticule de l'électron : il s'agit

d'une particule de même masse que l'électron, mais de charge opposée. Dans les équations nucléaires le positon est noté ${}^{0}_{1}e$. Là encore, afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, PAULI a constaté dès 1931 que la réaction s'accompagne de l'émission de particules appelées **neutrinos** (électroniques) et notées ${}^{0}_{0}\nu_e$. Nous proposons l'exemple de décomposition du potassium (isotope ${}^{38}_{19}$K) :

$$ {}^{38}_{19}\mathrm{K} \quad = \quad {}^{38}_{18}\mathrm{Ar} \; + \; {}^{0}_{1}\mathrm{e} \; + \; {}^{0}_{0}\nu_e. $$



Notons la conservation du nombre de masse et la diminution de une unité du numéro atomique.



Les positons ne préexistent pas dans le noyau, le processus correspond à la transformation d'un proton en neutron dans le noyau dont le bilan suivant peut rendre compte :

$$ {}^{1}_{1}\mathrm{p} \quad = \quad {}^{1}_{0}\mathrm{n} \; + \; {}^{0}_{1}\mathrm{e} \; + \; {}^{0}_{0}\nu_e. $$

Pour un noyau de numéro atomique Z donné, il existe une valeur de $(A-Z)$ désignant le nombre de neutrons dans le noyau, qui assure la stabilité maximale des noyaux. Si un noyau possède un excès de neutrons par rapport à cet optimum, on observe des désintégrations de type β^-. Si un noyau possède un défaut de neutrons (ou un excès de protons, ce qui est équivalent), on observe des désintégrations de type β^+. Il arrive fréquemment que l'émission de particules s'accompagne de l'émission de rayonnement γ très énergétique car les noyaux produits lors d'une transformation nucléaire sont souvent dans un état excité et ils émettent un rayonnement γ en se désexcitant. Ce rayonnement γ peut éventuellement être canalisé et utilisé. Nous proposons un exemple d'utilisation médicale : on utilise le cobalt (isotope ${}^{60}_{27}$Co) pour le *scalpel gamma*, technique permettant de détruire une tumeur dans un endroit comme le cerveau, quand la chirurgie est impossible. Dans une thérapie par scalpel gamma, les rayons γ issus de la décomposition du noyau ${}^{60}_{27}$Co selon le bilan :

$$ {}^{60}_{27}\mathrm{Co} \quad = \quad {}^{60}_{28}\mathrm{Ni}^* \; + \; {}^{\;\,0}_{-1}\mathrm{e} \; + \; {}^{0}_{0}\overline{\nu_e} $$

et :

$$ {}^{60}_{28}\mathrm{Ni}^* \quad = \quad {}^{60}_{28}\mathrm{Ni} \; + \; \text{photon } \gamma $$

sont concentrés sur une tumeur localisée, permettant sa destruction. Dans les équations précédentes, ${}^{60}_{28}\mathrm{Ni}^*$ désigne un noyau excité.

Réactions nucléaires provoquées

Il est possible de provoquer **artificiellement** des réactions nucléaires, par exemple en bombardant certains noyaux par des neutrons. Par cette méthode sont produits des noyaux artificiels, situés au-delà de l'uranium dans la classification périodique des éléments (éléments transuraniens). Par exemple, le neptunium est formé par le processus :

$$ {}^{238}_{92}\mathrm{U} \; + \; {}^{1}_{0}\mathrm{n} \quad = \quad {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \; + \; {}^{\;\,0}_{-1}\mathrm{e} \; + \; {}^{0}_{0}\overline{\nu_e}. $$

Le neptunium Np évolue en plutonium Pu selon :

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \quad = \quad ^{239}_{94}\mathrm{Pu} \quad + \quad ^{0}_{-1}\mathrm{e} \quad + \quad ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$$

Exercice résolu

Désintégrations des isotopes du sodium

1. Le sodium (isotope $^{24}_{11}\mathrm{Na}$) subit une désintégration β^-. Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?
2. Le sodium (isotope $^{22}_{11}\mathrm{Na}$) subit une désintégration β^+. Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?

Réponse :

1. La réaction s'écrit : $^{24}_{11}\mathrm{Na} \quad = \quad ^{24}_{12}\mathrm{Mg} \quad + \quad ^{0}_{-1}\mathrm{e} \quad + \quad ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$
2. La réaction s'écrit : $^{22}_{11}\mathrm{Na} \quad = \quad ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \quad + \quad ^{0}_{1}\mathrm{e} \quad + \quad ^{0}_{0}\nu_e.$

Certains isotopes sont capables de se **fragmenter** en noyaux plus petits : on parle alors de réaction de **fission nucléaire**. Le phénomène peut être observé en bombardant de l'uranium (isotope $^{235}_{92}\mathrm{U}$) par des neutrons. Le processus nucléaire s'écrit :

$$^{235}_{92}\mathrm{U} \quad + \quad ^{1}_{0}\mathrm{n} \quad = \quad ^{92}_{36}\mathrm{Kr} \quad + \quad ^{141}_{56}\mathrm{Ba} \quad + \quad 3\,^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

La quantité d'énergie libérée est très importante. Les neutrons libérés par le processus peuvent venir percuter de nouveaux noyaux d'uranium $^{235}_{92}\mathrm{U}$, une **réaction en chaîne** est amorcée, libérant une énergie considérable. La maîtrise de la réaction en chaîne permet l'utilisation du processus dans une **centrale nucléaire**.

Exercice résolu

Transformations nucléaires

1. RUTHERFORD a réalisé en 1919 la première transmutation artificielle en bombardant des noyaux d'azote (isotope $^{14}_{7}\mathrm{N}$) avec des particules α. Les produits obtenus sont un proton et un nouveau noyau. Écrire l'équation de transmutation nucléaire. Quel élément chimique est produit ?
2. Le cobalt (isotope $^{60}_{27}\mathrm{Co}$) utilisé pour le traitement de certaines tumeurs cérébrales (thérapie par *scalpel gamma*) est synthétisé en bombardant du fer (isotope $^{58}_{26}\mathrm{Fe}$) par des neutrons. On observe la formation d'électrons et d'atomes de cobalt. Écrire l'équation de transmutation nucléaire.

Réponse :

1. La réaction s'écrit : $^{14}_{7}\mathrm{N} \quad + \quad ^{4}_{2}\mathrm{He} \quad = \quad ^{17}_{8}\mathrm{O} \quad + \quad ^{1}_{1}\mathrm{p}.$
L'élément chimique produit est l'oxygène.
2. La réaction s'écrit : $^{58}_{26}\mathrm{Fe} \quad + \quad 2\,^{1}_{0}\mathrm{n} \quad = \quad ^{60}_{27}\mathrm{Co} \quad + \quad ^{0}_{-1}\mathrm{e} \quad + \quad ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$

2.3 Transformations chimiques

Définition

À l'occasion d'une **transformation chimique**, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

Il est important de ne pas oublier qu'à l'occasion d'une transformation chimique, les atomes ne sont ni détruits ni créés. Une équation dite **équation chimique**, **équation-bilan**, ou plus simplement **bilan** traduit la réorganisation des atomes observée.

Bilan d'une transformation chimique, nombres stœchiométriques

L'équation-bilan informe sur :

- la nature des **réactifs** (formule chimique et état physique) placés à gauche du bilan (à gauche d'un signe =)
- la nature des **produits** (formule chimique et état physique) placés à droite du bilan (à droite d'un signe =)
- les **proportions** dans lesquelles les réactifs réagissent et les **proportions** dans lesquelles les produits se forment.

Remarquons ici que nous supposons implicitement que la réaction chimique est écrite dans le sens d'observation des évolutions : les espèces dont on observe la disparition sont regroupées dans la catégorie réactifs et les espèces dont on observe la formation sont regroupées dans la catégorie produits. Ce choix d'écriture, même s'il n'est pas obligatoire, est évidemment le plus fréquent. Une équation-bilan est convenablement **équilibrée** lorsqu'on observe le même nombre de chaque type d'atomes de chaque côté du signe = qui sépare les réactifs et les produits. Le choix des nombres stœchiométriques qui satisfont ce critère comporte une part d'arbitraire : toute multiplication par un même nombre de l'ensemble des nombres stœchiométriques conduit à un nouvel ensemble qui convient pour décrire la transformation de la matière. À titre d'exemple, nous proposons l'équation-bilan suivante (réaction de combustion du méthane) :

$$\mathrm{CH_4\,(g)} \quad + \quad \mathrm{O_2\,(g)} \qquad = \qquad \mathrm{CO_2\,(g)} \quad + \quad \mathrm{H_2O\,(\ell)}.$$

Nous remarquons que l'état physique des participants est précisé entre parenthèses : cela revient à ajouter entre parenthèses la phase à laquelle appartient l'espèce chimique. Ainsi (g) signifie gaz, (s) signifie solide, (ℓ) signifie liquide, et (aq) est utilisé pour désigner une espèce soluté en solution dans le solvant eau. De façon générale, une équation-bilan s'écrit sous la forme générale :

$$\overline{\nu}_1\,A_1 \quad + \quad \overline{\nu}_2\,A_2 \quad + \quad \ldots \quad + \quad \overline{\nu}_{k-1}\,A_{k-1} \qquad = \qquad \overline{\nu}_k\,A_k \quad + \quad \ldots \quad + \quad \overline{\nu}_N\,A_N$$

Les coefficients $\overline{\nu}_i$ sont les **nombres stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **arithmétiques** (toujours positifs). Parmi les espèces chimiques notées ici A_i, il est usuel de distinguer ceux du membre de gauche (i compris entre 1 et $k-1$) appelés **réactifs** (et parfois

réactants) de ceux du membre de droite (i compris entre k et N) appelés **produits**. Afin d'introduire mathématiquement cette distinction (deux catégories), il est usuel d'introduire des **nombres stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques**) **algébriques** (affectés d'un signe) ν_i tels que :

$$\begin{aligned} \nu_i &= \overline{\nu}_i \quad \text{si} \quad i \geq k \text{ (pour les produits)} \\ \nu_i &= -\overline{\nu}_i \quad \text{si} \quad i < k \text{ (pour les réactifs).} \end{aligned}$$

Cette algébrisation des coefficients permet l'écriture de l'équation-bilan sous la forme :

$$0 = \sum_i \nu_i \, A_i$$

avec A_i le constituant chimique intervenant dans le bilan avec le **nombre stœchiométrique** (ou coefficient stœchiométrique) **algébrique** ν_i. À titre d'exemple nous proposons le bilan :

$$2\,\text{Na (s)} \quad + \quad \text{Cl}_2\text{ (g)} \qquad = \qquad 2\,\text{NaCl (s)}$$

et nous indiquons les valeurs des **nombres stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **arithmétiques** :

$$\overline{\nu}(\text{NaCl}) = 2\,;\, \overline{\nu}(\text{Na}) = 2\,;\, \overline{\nu}(\text{Cl}_2) = 1.$$

Les **nombres stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **algébriques** sont égaux à :

$$\nu(\text{NaCl}) = 2\,;\, \nu(\text{Na}) = -2\,;\, \nu(\text{Cl}_2) = -1.$$

Le bilan proposé est équivalent à un bilan écrit sous la forme :

$$0 \qquad = \qquad 2\,\text{NaCl(s)} \quad - \quad 2\,\text{Na(s)} \quad - \quad \text{Cl}_2\text{ (g).}$$

Avancement de la réaction, existence d'un réactif limitant

Pour traduire l'évolution d'un système chimique subissant une transformation chimique, on introduit une grandeur notée ξ, appelée **avancement de la réaction**, homogène à une quantité de matière. Le système avant évolution est préparé par introduction des quantités de matière n_i^0 en chacun des constituants A_i. La grandeur :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

avec n_i quantité de matière en constituant A_i observée lors de la mesure de l'avancement ξ et ν_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i est indépendante du constituant A_i participant au bilan étudié, et rend compte de la progression de la réaction.

Nous retiendrons la relation (équivalente) fournissant la quantité de matière en constituant A_i en fonction de l'avancement sous la forme :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi.$$



Le choix des quantités de matière initiales n_i^0 est à la libre convenance de l'opérateur, et ne peut en aucun cas être imposée par les nombres stœchiométriques.

L'établissement du **tableau d'avancement** de la réaction consiste à indiquer au-dessous des participants les quantités de matière initiales des différents constituants chimiques, puis indiquer les quantités de matière des différents constituants chimiques pour un avancement ξ. Une augmentation de l'avancement ξ traduit une évolution de la gauche vers la droite du bilan (formation effective des produits et disparition effective des réactifs). C'est la situation rencontrée dans la majorité des cas.

Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction

On envisage un réacteur à l'intérieur duquel a lieu la réaction d'équation-bilan :

$$N_2\ (g) \quad + \quad 3\ H_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ NH_3\ (g).$$

Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée n_0. Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement ξ et de la quantité de matière n_0.

Réponse :

Nous dressons le tableau d'avancement en utilisant la relation :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi.$$

EI désigne l'état initial et EF désigne l'état final caractérisé par l'avancement ξ. Il vient :

	N_2 (g)	+	$3\ H_2$ (g)	=	$2\ NH_3$ (g)
EI	n_0		n_0		n_0
EF	$n_0 - \xi$		$n_0 - 3\xi$		$n_0 + 2\xi$

Pour une évolution avec augmentation de ξ (il s'agit du cas le plus fréquent), les réactifs ont tendance à disparaître. La disparition de l'espèce A_i est observée pour la valeur $\xi_i^{\max}$ telle que $n_i(\xi_i^{\max}) = 0$:

$$\xi_i^{\max} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}.$$

On notera que $\xi_i^{\max}$ est effectivement une grandeur positive car le nombre stœchiométrique algébrique ν_i est négatif pour un réactif. Parmi l'ensemble des valeurs $\xi_i^{\max}$ calculées pour tous les réactifs, il faut retenir la plus petite, qui annule pour la première fois une quantité de matière. Cette valeur de l'avancement correspond à l'avancement maximal de la réaction : la réaction ne peut se poursuivre à avancement supérieur, car ceci supposerait la quantité de

matière négative de l'un au moins des réactifs. Ainsi, **l'avancement maximal** de la réaction, correspond à :

$$\xi^{\max} = \min(\xi_i^{\max}).$$

L'espèce A_i dont la quantité de matière est la première à s'annuler est appelée **réactif limitant de la réaction**. Une réaction ayant lieu jusqu'à épuisement du réactif limitant (annulation de sa quantité de matière) est une **réaction totale**, dans le cas contraire il s'agit d'une **réaction limitée**. La prévision de l'avancement d'une réaction en fin d'évolution est un problème que nous poserons dans la suite du cours. De façon symétrique, pour une évolution à avancement négatif (cas plus rare), les produits ont tendance à disparaître. La disparition de l'espèce A_i est observée pour la valeur $\xi_i^{\min}$ telle que $n_i(\xi_i^{\min}) = 0$:

$$\xi_i^{\min} = -\frac{n_i^0}{\nu_i}.$$

On notera que $\xi_i^{\min}$ est une grandeur négative car le nombre stœchiométrique algébrique ν_i est positif pour un produit. Parmi l'ensemble des valeurs $\xi_i^{\min}$ calculées pour tous les réactifs, il faut retenir la plus grande (la moins négative), qui annule pour la première fois une quantité de matière. Cette valeur de l'avancement correspond à l'avancement minimal de la réaction : la réaction ne peut se poursuivre à avancement plus faible, car ceci supposerait la quantité de matière négative de l'un au moins des réactifs. Ainsi, **l'avancement minimal** de la réaction, correspond à :

$$\xi^{\min} = \max(\xi_i^{\min}).$$

Rendement d'une réaction

En envisageant le cas le plus fréquent d'une évolution avec augmentation de l'avancement, le **rendement** η (pourcentage) d'une réaction est défini par :

$$\eta = 100 \times \frac{\xi}{\xi^{\max}} \quad \text{pour} \quad \xi > 0.$$

Comme l'avancement ξ est défini par :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

pour un participant A_i, le rendement s'exprime par :

$$\eta = 100 \times \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i \xi^{\max}} = 100 \times \frac{\Delta n_i}{\Delta n_i^{\max}}$$

avec $\Delta n_i = n_i - n_i^0$ la variation de la quantité de matière en participant A_i entre l'état initial et l'état final observé (grandeur mesurée expérimentalement) et $\Delta n_i^{\max} = \nu_i \xi^{\max}$ (grandeur estimée à partir de la valeur de l'avancement maximal fixée par le réactif limitant correspondant à la variation de la quantité de matière en participant A_i pour un avancement $\xi^{\max}$).


Le calcul du rendement est une étape importante lors de la réalisation expérimentale d'une réaction chimique (travaux pratiques).

Exercice résolu

Calcul de l'avancement maximal d'une réaction

Reprendre le texte du précédent exercice résolu, identifier le réactif limitant et calculer l'avancement maximum de la réaction en fonction de n_0. Expérimentalement on obtient en fin de réaction une quantité de matière en ammoniac qui a augmenté de 50 % par rapport à la valeur initiale. Calculer le rendement de la synthèse.

Réponse :

La quantité de matière en dihydrogène est la première à s'annuler. Le dihydrogène est le réactif limitant : l'annulation de sa quantité de matière correspond à l'avancement maximal de la réaction. Ici $\xi^{\max} = \frac{n_0}{3}$. La quantité de matière en ammoniac formée par la réaction vaut $\Delta n\left(NH_3\right) = \frac{n_0}{2}$. Dans le cas d'une réaction totale (disparition du réactif limitant), la quantité de matière en ammoniac formée par la réaction vaut $\Delta n^{\max}\left(NH_3\right) = 2\xi^{\max} = \frac{2n_0}{3}$.

Le rendement est égal à $\eta = 100 \times \frac{n_0/2}{2n_0/3} = 75\%$.

Dans le cas des réactions menées à volume V constant dans un mélange homogène, il est possible de traduire le tableau d'avancement en quantités de matière en tableau d'avancement en concentrations (ou en avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$). Cette opération est réalisée en divisant chaque quantité de matière du tableau d'avancement (en quantités de matière) par le volume V du système.

Coefficient de dissociation

Dans le cas d'équations chimiques ne faisant intervenir qu'un seul réactif (et éventuellement le solvant), le **coefficient de dissociation** α est utilisé en lieu et place de l'avancement, afin de décrire la progression de la réaction chimique. Pour le **réactif** A_i qui se dissocie en produits, le coefficient de dissociation α du réactif A_i est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} = -\nu_i \frac{\xi}{n_i^0}.$$

Ainsi, la quantité de matière n_j observée pour un participant A_j au bilan étudié s'exprime en faisant intervenir le coefficient de dissociation α du réactif A_i par :

$$n_j = n_j^0 - n_i^0 \alpha \frac{\nu_j}{\nu_i}.$$

Prenons l'exemple de la dissociation de $COBr_2$(g) en monoxyde de carbone gazeux et dibrome gazeux. L'équation-bilan est notée :

$$COBr_2\ (g) \quad = \quad CO\ (g) \quad + \quad Br_2\ (g).$$

Le système initial contient initialement la quantité de matière n_0 en $COBr_2$. Le tableau d'avancement faisant intervenir le coefficient de dissociation α de $COBr_2$ est représenté ci-dessous, avec : $\alpha = \dfrac{n_0 - n(COBr_2)}{n_0}$.

	$COBr_2$ (g)	=	CO (g)	+	Br_2 (g)
EI	n_0		0		0
EF	$n_0 - \xi$		ξ		ξ
	$n_0(1-\alpha)$		αn_0		αn_0

Exercice résolu

Tableau d'avancement d'une réaction de dissociation

Envisageons la dissociation de NOBr à l'état gazeux selon l'équation-bilan :

$$2\ NOBr\ (g) \quad = \quad 2\ NO\ (g) \quad + \quad Br_2\ (g).$$

Le système initial est constitué d'un mélange équimolaire de NOBr gazeux et de dibrome gazeux. Établir le tableau d'avancement en faisant intervenir le coefficient de dissociation α de NOBr.

Réponse :

Attention à ne pas se laisser piéger par le coefficient stœchiométrique relatif à NOBr. Définissez clairement le coefficient de dissociation, et établissez si besoin est le tableau d'avancement avec l'avancement ξ afin de faire intervenir sans erreur le coefficient de dissociation. Ainsi :

	2 NOBr (g)	=	2 NO (g)	+	Br_2 (g)
EI	n_0		0		n_0
EF	$n_0 - 2\xi$		2ξ		$n_0 + \xi$

Comme : $\alpha = \dfrac{n_0 - n(NOBr)}{n_0} = \dfrac{2\xi}{n_0}$, il vient pour le tableau d'avancement :

	2 NOBr (g)	=	2 NO (g)	+	Br_2 (g)
EI	n_0		0		n_0
EF	$n_0(1-\alpha)$		αn_0		$(1+\dfrac{\alpha}{2})n_0$

Avancement d'un système subissant plusieurs transformations chimiques

Dans certaines situations, il est nécessaire pour décrire l'évolution d'un système, d'introduire plusieurs réactions chimiques simultanées. À titre d'exemple, nous étudions le système siège de l'oxydation du graphite. Les réactions simultanées suivantes, notées respectivement (1) et (2), sont observées :

$$\begin{array}{rcccccc} C\ (s) & + & H_2O\ (g) & = & CO\ (g) & + & H_2\ (g) \\ CO\ (g) & + & H_2O\ (g) & = & CO_2\ (g) & + & H_2\ (g). \end{array}$$

Chaque réaction est cause éventuelle de variation de quantité de matière d'un constituant. Il est nécessaire d'introduire deux avancements : ξ_1 pour la réaction (1) et ξ_2 pour la réaction (2). Les quantités de chaque espèce chimique s'expriment en fonction des quantités de matière initiales et des deux avancements ξ_1 et ξ_2. La démarche à suivre est de partir des conditions initiales, d'effectuer la réaction (1), puis en repartant des quantités de matière obtenues, d'effectuer la réaction (2). Ceci donne, en notant E*int* l'état intermédiaire obtenu après prise en compte de la réaction (1) :

(1)	$C\ (s)$	+	$H_2O\ (g)$	=	$CO\ (g)$	+	$H_2\ (g)$
EI	n_C^0		$n_{H_2O}^0$		0		0
E*int*	$n_C^0 - \xi_1$		$n_{H_2O}^0 - \xi_1$		ξ_1		ξ_1

puis en tenant compte de la réaction (2) :

(2)	$CO\ (g)$	+	$H_2O\ (g)$	=	$CO_2\ (g)$	+	$H_2\ (g)$
E*int*	ξ_1		$n_{H_2O}^0 - \xi_1$		0		ξ_1
EF	$\xi_1 - \xi_2$		$n_{H_2O}^0 - \xi_1 - \xi_2$		ξ_2		$\xi_1 + \xi_2$

Les quantités de matière dans l'état final sont données par :
- $n(C) = n_C^0 - \xi_1$
- $n(H_2O) = n_{H_2O}^0 - \xi_1 - \xi_2$
- $n(CO) = \xi_1 - \xi_2$
- $n(H_2) = \xi_1 + \xi_2$
- $n(CO_2) = \xi_2$.

Nous généralisons cette procédure au cas d'un constituant X intervenant dans **plusieurs transformations chimiques** de bilans fournis. La quantité de matière $n(X)$ en constituant X dans l'état final d'évolution est donnée sous la forme :

$$n(X) = n_X^0 + \sum_i \nu_{i,X} \xi_i.$$

avec n_X^0 la quantité de matière en constituant X dans l'état initial. L'avancement ξ_i désigne l'avancement du bilan n°i et $\nu_{i,X}$ est le **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant X dans le bilan n°i. La sommation est réalisée sur tous les bilans fournis.

2.4 Description d'un système physico-chimique

Définition

Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le composent. Un constituant physico-chimique est une espèce caractérisée par sa formule chimique et par son état physique.

Plusieurs grandeurs physiques permettent de décrire la composition d'un système physico-chimique.

Cas du corps pur, activité du corps pur

Un corps pur est constitué par une seule et même **espèce chimique**. Il convient de ne pas confondre le **corps pur** avec le **corps simple** (espèce chimique constituée par un seul et même **élément chimique**). Des grandeurs physiques évidentes permettent de décrire un système constitué par un corps pur : sa masse m, son volume V, sa quantité de matière $n = \dfrac{m}{M}$ avec M masse molaire. Pour un corps pur gazeux, sa pression p peut être facilement mesurée. La **masse volumique** ρ du corps pur est définie par :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

avec m et V la masse et le volume correspondant de corps pur. Un paramètre pourra être utilisé de façon parallèle à la masse volumique, il s'agit de la **densité** d du corps pur. La densité est égale au rapport de la masse volumique du corps pur à la masse volumique de référence, les deux masses volumiques étant prises dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$d = \frac{\rho}{\rho^{\text{ref}}}.$$

La masse volumique de référence ρ^{ref} correspond à la masse volumique de l'eau lorsque le corps pur est un **solide** ou un **liquide**. Dans les conditions habituelles (pression atmosphérique et température ambiante), cette masse volumique est voisine de $\rho^{\text{ref}} = 1000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Lorsque le corps pur est un **gaz**, la masse volumique de référence est celle de l'air gazeux. Nous retiendrons dans le cas d'un corps pur gazeux l'expression utile de la densité sous la forme :

$$d = \frac{M}{M\,(\text{air})}$$

avec M masse molaire du corps pur et $M(\text{air})$ la masse molaire de l'air (voisine de $M(\text{air}) = 29\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'activité a_i d'un constituant physico-chimique A_i est une grandeur thermodynamique **sans dimension** dont l'utilisation apparaîtra clairement dans la suite du cours. Cette notion sera développée en deuxième année, mais nous accepterons à ce stade de notre étude que l'**activité**

est une grandeur dont l'expression dépend de l'**état physique** du constituant. Ainsi, l'activité d'un corps pur A_i à l'état condensé (solide ou liquide) est égale à :

$$a_i = 1.$$

Pour un corps pur gazeux à la pression p (supposé gaz parfait) :

$$a_i = \frac{p}{p^\circ}.$$

avec $p^\circ = 10^5$ Pa = 1 bar, appelée **pression standard**. Les pressions p et p° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du gaz parfait pur se confond *numériquement* avec la pression du gaz exprimée en bar. Notons que dans le cas d'un système hétérogène (plusieurs phases) faisant intervenir des phases **solides/liquides pures**, l'expression $a_i = 1$ reste valable.

Cas d'un mélange : description

La composition d'un mélange peut être indiquée par l'utilisation de grandeurs physiques adaptées. Le cas du mélange gazeux a été évoqué au début du chapitre : son état peut être indiqué en précisant la valeur de la **pression totale** et des **pressions partielles** des différents constituants du mélange. De façon équivalente, l'état du mélange gazeux peut être décrit par la donnée de la pression totale et des **fractions molaires** des différents constituants du mélange gazeux. Nous complétons cette description par l'expression de la **densité** d d'un mélange gazeux. L'expression de la densité d d'un gaz pur est généralisée au cas du mélange sous la forme :

$$d = \frac{\sum_i x_i^{\mathrm{g}} M_i}{M\,(\mathrm{air})}.$$

avec M_i la masse molaire du gaz n°i du mélange gazeux, présent dans le mélange avec une fraction molaire x_i^{g}. La sommation porte sur chacun des constituants gazeux du mélange. La notion de **fraction molaire** d'un constituant A_i, introduite dans le cas de la phase gaz, peut être généralisée à toute phase φ, sous la forme :

$$x_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{\sum_i n_i^\varphi}$$

avec x_i^φ la fraction molaire du constituant A_i dans la phase φ, n_i^φ la quantité de matière du constituant A_i dans la phase φ et $\sum_i n_i^\varphi$ la quantité de matière totale de la phase φ. Nous remarquons que la somme des fractions molaires de tous les constituants de la phase est égale à 1 :

$$\sum_i x_i^\varphi = 1.$$

De façon tout à fait voisine, la **fraction massique** d'un constituant A_i dans une phase donnée est définie par :

$$w_i^\varphi = \frac{m_i^\varphi}{\sum_i m_i^\varphi}$$

avec w_i^φ la fraction massique du constituant A_i dans la phase φ, m_i^φ la masse du constituant A_i dans la phase φ et $\sum_i m_i^\varphi$ la masse totale de la phase φ. Nous remarquons que la somme des fractions massiques de tous les constituants de la phase est égale à 1 :

$$\sum_i w_i^\varphi = 1.$$

Le cas de la **solution** retient l'attention. Une solution est un système physico-chimique dans lequel un constituant (le **solvant**) est en très net excès. Les constituants présents en faible quantité sont les **solutés**. La composition d'une solution en soluté peut être indiquée en précisant la **concentration** (molaire) volumique c en soluté, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$c = \frac{n}{V}$$

avec n la quantité de matière en soluté et V le volume de la solution.

Exercice résolu

Facteurs de dilution

Vous disposez d'une solution de concentration $c = 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+}, vous souhaitez préparer pour la vérification de la loi de BEER-LAMBERT trois solutions de concentrations $c_1 = 0{,}02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0{,}03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0{,}04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant de l'eau distillée, une fiole jaugée de volume $V_0 = 50$ mL et des pipettes graduées. Calculer le volume de la solution de concentration $c = 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} que vous allez prélever à chaque fois afin de réaliser les solutions de concentrations $c_1 = 0{,}02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0{,}03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_3 = 0{,}04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réponse :

Il s'agit d'un exercice de manipulation des facteurs de dilution. La concentration finale souhaitée s'exprime par :

$$c_i = \frac{n_i}{V_0}.$$

avec n_i la quantité de matière prélevée : $n_i = cv_{\text{prélevé}}$.

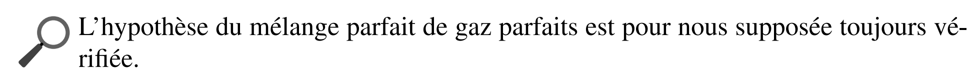
Ainsi : $c_iV_0 = cv_{\text{prélevé}}$ et $v_{\text{prélevé}} = \frac{c_iV_0}{c}$. Pour fabriquer les solutions demandées, il conviendra de prélever successivement $v_{\text{prélevé}} = 10$ mL ; 15 mL et 20 mL et de compléter à chaque fois le volume par de l'eau distillée afin d'atteindre le trait de jauge de la fiole jaugée (volume total égal à $V_0 = 50$ mL).

Activité dans un mélange gazeux ou une solution diluée

L'activité a_i d'un composé gazeux A_i appartenant à un mélange parfait de gaz parfaits est donnée par :

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$$

avec $p^\circ = 10^5$ Pa $= 1$ bar, appelée **pression standard**. La pression p_i est la **pression partielle** du gaz A_i dans le mélange gazeux. Les pressions p_i et p° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du gaz parfait en mélange se confond *numériquement* avec la pression partielle du gaz exprimée en bar.



L'hypothèse du mélange parfait de gaz parfaits est pour nous supposée toujours vérifiée.

Le cas de la **solution** diluée retient l'attention. Le solvant est un constituant très proche de l'état de corps pur (il est en très net excès). Son activité est prise égale à 1. Ceci signifie que les propriétés thermodynamiques du solvant sont très peu modifiées par la présence des solutés. Nous négligeons ces modifications. L'activité a_i des **solutés** en solution diluée correspond au rapport de la concentration molaire du soluté et d'une concentration de référence. Ainsi :

$$a\,(\text{solvant}) = 1 \quad \text{et} \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{avec } i \text{ soluté.}$$

avec $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}. Les concentrations c_i et c° sont exprimées dans la même unité : ainsi l'activité du soluté en solution diluée se confond *numériquement* avec la concentration exprimée en mol·L^{-1}.

3 Étude de la transformation chimique

3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre

Introduction historique

L'évolution de **certains** systèmes physico-chimiques subissant une transformation chimique traduite par un bilan du type :

$$\overline{\nu}_1 A_1 \quad + \quad \overline{\nu}_2 A_2 \quad + \quad \ldots \quad + \quad \overline{\nu}_{k-1} A_{k-1} \quad = \quad \overline{\nu}_k A_k \quad + \quad \ldots \quad + \quad \overline{\nu}_N A_N$$

conduit à un état pour lequel la composition du système n'a plus tendance à évoluer, alors que toutes les substances engagées dans la transformation (réactifs et produits) sont encore présents (même en proportion infinitésimale). On parle alors de situation d'**équilibre chimique**. Un équilibre chimique est un **équilibre dynamique** : cela signifie que lorsque le système a atteint l'équilibre chimique, les réactions directe et inverse continuent à se produire, mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu'ils sont consommés par

réaction inverse. En 1864, les norvégiens C. GULDBERG (mathématicien) et P. WAAGE (chimiste) découvrirent une relation mathématique entre les paramètres de composition relatifs aux espèces présentes à l'équilibre chimique. Dans le cas de la réaction en phase gaz :

$$2\ SO_2\ (g) + \quad O_2\ (g) \qquad = \qquad 2\ SO_3\ (g)$$

réalisée à température fixée ($T = 1000$ K) à partir de différents mélanges initiaux, la composition à l'équilibre (pressions partielles à l'équilibre) est donnée par les résultats :

$p^{eq}(SO_2)$ / bar	$p^{eq}(O_2)$ / bar	$p^{eq}(SO_3)$ / bar
0,660	0,390	0,0840
0,0380	0,220	0,00360
0,110	0,110	0,00750
0,950	0,880	0,180
1,44	1,98	0,410

GULDBERG et WAAGE remarquèrent que la grandeur :

$$\frac{p^{eq}(SO_3)^2}{p^{eq}(SO_2)^2 p^{eq}(O_2)}$$

demeure **constante** à température fixée quel que soit le système initial, en conservant la même unité pour les pressions. La grandeur constante sans dimension K° :

$$K^\circ = \frac{(p^{eq}(SO_3)/p^\circ)^2}{(p^{eq}(SO_2)/p^\circ)^2(p^{eq}(O_2)/p^\circ)}$$

a été privilégiée, elle caractérise la composition du mélange à l'équilibre **pour une température donnée**. La constante K° est appelée **constante d'équilibre** de la réaction à la température d'étude T. La **loi d'action de masse** précise que la composition du mélange réactionnel à l'équilibre peut être exprimée par une constante d'équilibre.

Expression générale d'une constante d'équilibre

La constante d'équilibre est vérifiée pour un équilibre établi dans un système fermé (qui n'échange pas de matière avec l'extérieur). Elle dépend évidemment de la **réaction** (et de l'écriture du bilan relatif à la transformation qui doit obligatoirement être indiqué) et de la **température** T pour laquelle la situation d'équilibre est observée. Considérons la transformation chimique traduite par le bilan :

$$\overline{\nu}_1\, A_1 \quad + \quad \overline{\nu}_2\, A_2 \quad + \quad \dots \quad + \quad \overline{\nu}_{k-1}\, A_{k-1} \qquad = \qquad \overline{\nu}_k\, A_k \quad + \quad \dots \quad + \quad \overline{\nu}_N\, A_N$$

avec $\overline{\nu}_i$ nombre stœchiométrique arithmétique (positif). Lorsque l'équilibre chimique est atteint à la température T, la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ est donnée par :

$$K^\circ(T) = \frac{\prod_{i=k}^{i=N}\left(a_{A_i}^{\text{eq}}\right)^{\overline{\nu}_i}}{\prod_{i=1}^{i=k-1}\left(a_{A_i}^{\text{eq}}\right)^{\overline{\nu}_i}} = \prod_{i=1}^{i=N}\left(a_{A_i}^{\text{eq}}\right)^{\nu_i}$$

avec $a_{A_i}^{\text{eq}}$ **activité à l'équilibre** du constituant A_i et ν_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i ($\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif). La *valeur numérique* de $K^\circ(T)$ peut être issue de considérations thermochimiques et de l'utilisation de grandeurs thermochimiques tabulées (voir cours de deuxième année).

Il est absolument **indispensable** d'intégrer que les activités qui interviennent dans l'expression de la constante d'équilibre sont les **activités à l'équilibre** (lorsque l'équilibre est établi, *a priori* en fin d'évolution d'un système physico-chimique). Nous proposons ci-après quelques exemples d'écritures de constantes d'équilibre.

• Situation 1 : le nickel constitue une phase solide pure (activité égale à 1), l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$Ni\ (s) \quad + \quad 4\ CO\ (g) \quad = \quad Ni(CO)_4\ (g)$$

et :

$$K_1^\circ(T) = \frac{p^{\text{eq}}(Ni(CO)_4)/p^\circ}{(p^{\text{eq}}(CO)/p^\circ)^4}.$$



Notons que les pressions partielles sont traditionnellement exprimées en bar dans les constantes d'équilibre, de sorte que l'on omet souvent les grandeurs p° dans l'écriture des constantes d'équilibre.

• Situation 2 : l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$NO\ (g) \quad + \quad O_3\ (g) \quad = \quad NO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g)$$

et :

$$K_2^\circ(T) = \frac{(p^{\text{eq}}(NO_2)/p^\circ)(p^{\text{eq}}(O_2)/p^\circ)}{(p^{\text{eq}}(NO)/p^\circ)(p^{\text{eq}}(O_3)/p^\circ)}.$$

• Situation 3 : le carbone constitue une phase solide pure (activité égale à 1), l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$CO_2\ (g) \quad + \quad 2\ H_2\ (g) \quad = \quad 2\ H_2O\ (g) \quad + \quad C\ (s)$$

et :

$$K_3^\circ(T) = \frac{(p^{\text{eq}}(H_2O)/p^\circ)^2}{(p^{\text{eq}}(CO_2)/p^\circ)(p^{\text{eq}}H_2)/p^\circ)^2}.$$

• Situation 4 : en solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ (aq) \quad = \quad Cu^{2+}\ (aq) \quad + \quad 4\ NH_3\ (aq)$$

et :

$$K_4^\circ(T) = \frac{([Cu^{2+}\ (aq)]^{eq}/c^\circ)([NH_3]^{eq}/c^\circ)^4}{([[Cu(NH_3)_4]^{2+eq}]\,/c^\circ)}.$$

Notons qu'en chimie des solutions, les concentrations sont implicitement exprimées en mol·L^{-1}. On omet souvent les grandeurs c° dans l'écriture des constantes d'équilibre.

• Situation 5 : en solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$CH_3COOH\ (aq) \quad + \quad H_2O \quad = \quad CH_3COO^-\ (aq) \quad + \quad H_3O^+\ (aq)$$

et :

$$K_5^\circ(T) = \frac{([CH_3COO^-]^{eq}/c^\circ)([H_3O^+]^{eq}/c^\circ)}{([CH_3COOH]^{eq}/c^\circ)}$$

car l'activité de l'eau (solvant) est égale à 1.

• Situation 6 : en solution aqueuse diluée, l'équilibre étudié correspond au bilan :

$$AgCl\ (s) \quad = \quad Ag^+\ (aq) \quad + \quad Cl^-\ (aq)$$

et :

$$K_6^\circ(T) = ([Ag^+]^{eq}/c^\circ)([Cl^-]^{eq}/c^\circ)$$

car AgCl(s) possède une activité égale à 1.

La *valeur numérique* d'une constante d'équilibre peut parfois être interprétée. Ainsi, une valeur élevée de K° peut signifier qu'à l'équilibre les réactifs ont été largement transformés en produits. Nous citerons à titre d'exemple la réaction en phase gazeuse :

$$NO\ (g) \quad + \quad O_3\ (g) \quad = \quad NO_2\ (g) \quad + \quad O_2\ (g)$$

de constante d'équilibre $K^\circ = 6.10^{34}$ à 298 K. Au contraire, une faible valeur de K° peut signifier qu'à l'équilibre peu de réactifs ont été transformés en produits. Nous citerons à titre d'exemple la réaction en solution aqueuse diluée :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ (aq) \quad = \quad Cu^{2+}\ (aq) \quad + \quad 4\ NH_3\ (aq)$$

de constante d'équilibre $K^\circ = 1{,}5.10^{-13}$ à 298 K. La valeur de K° peut donner une idée de la **position de l'équilibre** (état final plutôt favorable aux réactifs ou aux produits). Attention cependant à un raisonnement trop rapide, car la position d'un état d'équilibre est un problème plus complexe, dépendant non seulement de la *valeur numérique* de la constante d'équilibre, mais aussi de la stœchiométrie de la réaction et de l'état initial du système.

Opérations sur la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre K° est souvent fournie pour un bilan écrit avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Ce point n'est pas du tout obligatoire. Considérons le bilan (1) :

$$(1) \qquad H_2\,(g) \quad + \quad I_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,HI\,(g)$$

dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_1^\circ(T) = \frac{(p^{eq}(HI)/p^\circ)^2}{(p^{eq}(H_2)/p^\circ)(p^{eq}(I_2)/p^\circ)}.$$

Si nous écrivons le bilan de la transformation chimique sous la forme (2) :

$$(2) \qquad 2\,H_2\,(g) \quad + \quad 2\,I_2\,(g) \qquad = \qquad 4\,HI\,(g)$$

la constante d'équilibre devient :

$$K_2^\circ(T) = \frac{(p^{eq}(HI)/p^\circ)^4}{(p^{eq}(H_2)/p^\circ)^2(p^{eq}(I_2)/p^\circ)^2} = (K_1^\circ(T))^2.$$

Ainsi il convient toujours d'écrire le **bilan étudié** avant l'écriture de toute constante d'équilibre, car la multiplication d'un bilan par un coefficient n quelconque a pour effet d'élever la constante d'équilibre à la puissance n. Pour une réaction de bilan donné et de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ donnée, il est possible d'exprimer de façon tout à fait évidente la constante d'équilibre de la réaction écrite en sens inverse. Considérons à titre d'exemple le bilan (1) :

$$(1) \qquad H_2\,(g) \quad + \quad I_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,HI\,(g)$$

dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_1^\circ(T) = \frac{(p^{eq}(HI)/p^\circ)^2}{(p^{eq}(H_2)/p^\circ)(p^{eq}(I_2)/p^\circ)}.$$

La constante d'équilibre correspondant au bilan (1′) :

$$(1') \qquad 2\,HI\,(g) \qquad = \qquad H_2\,(g) \quad + \quad I_2\,(g)$$

correspond à :

$$K_{1'}^\circ(T) = \frac{1}{K_1^\circ(T)}.$$

De la même façon, on montre que si un bilan (1) est la somme de deux bilans (2) et (3) de constantes d'équilibre connues ($K_2^\circ(T)$ et $K_3^\circ(T)$), la constante d'équilibre relative au bilan (1) correspond au **produit** des constantes d'équilibre :

$$K_1^\circ = K_2^\circ \times K_3^\circ.$$

Ce point peut être illustré sur l'exemple suivant (en solution aqueuse) avec trois équilibres de constantes d'équilibre respectivement égales à K_1°, K_2° et K_3° :

$$\begin{array}{lllll}
(1) & AgCl\ (s) + 2\ NH_3\ (aq) & = & [Ag(NH_3)_2]^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) \\
(2) & AgCl\ (s) & = & Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) \\
(3) & Ag^+ + 2\ NH_3\ (aq) & = & [Ag(NH_3)_2]^+\ (aq)\cdot
\end{array}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
K_1^\circ &= \frac{([[Ag(NH_3)_2]^+]^{eq}/c^\circ)([Cl^-]^{eq}/c^\circ)}{([NH_3]^{eq}/c^\circ)^2} \\
&= ([Ag^+]^{eq}/c^\circ)([Cl^-]^{eq}/c^\circ)\frac{([[Ag(NH_3)_2]^+]^{eq}/c^\circ)}{([Ag^+]^{eq}/c^\circ)([NH_3]^{eq}/c^\circ)^2} \\
&= K_2^\circ K_3^\circ.
\end{aligned}$$

3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Définition du quotient de réaction (quotient réactionnel)

Le quotient de réaction Q relatif à une transformation chimique est défini pour une réaction chimique et un système associé. Il prend la **même forme mathématique que la constante d'équilibre**, mais fait intervenir des activités qui ne sont plus les activités à l'équilibre, mais **les activités** dans le système associé (c'est-à-dire à **un stade quelconque** de la réaction, souvent l'état initial). Comme une constante d'équilibre K°, un quotient de réaction Q est une grandeur **sans dimension**. Ainsi, pour la transformation chimique traduite par le bilan :

$$\overline{\nu}_1 A_1 + \overline{\nu}_2 A_2 + \dots + \overline{\nu}_{k-1} A_{k-1} = \overline{\nu}_k A_k + \dots + \overline{\nu}_N A_N$$

avec $\overline{\nu}_i$ nombre stœchiométrique arithmétique (positif), le **quotient de réaction** prend la forme :

$$Q = \frac{\prod_{i=k}^{i=N} (a_{A_i})^{\overline{\nu}_i}}{\prod_{i=1}^{i=k-1} (a_{A_i})^{\overline{\nu}_i}} = \prod_{i=1}^{i=N} (a_{A_i})^{\nu_i}$$

avec a_{A_i} **activité** du constituant A_i lors du calcul du quotient de réaction (situation *a priori* hors équilibre chimique) et ν_i **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant A_i ($\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif).

Prédire le sens d'évolution d'un système

Un système pour lequel les activités ne vérifient pas une constante d'équilibre n'est pas à l'équilibre chimique. Il **évolue vers l'équilibre** et atteint (s'il le peut) l'équilibre chimique.

La comparaison de la *valeur numérique* du quotient de réaction avec la constante d'équilibre permet de déduire le sens d'évolution du système.
Illustrons cette idée sur l'exemple de la transformation possible du butane en *iso*butane (2-méthylpropane) ou de l'*iso*butane en butane, traduite par le bilan :

$$\text{butane (g)} \qquad = \qquad \textit{iso}\text{butane (g)}$$

de constante d'équilibre $K^\circ = 2,5$ à 25 °C. On ne s'intéresse pas à la manière dont la réaction a lieu : on s'intéresse à l'état initial et à une possible évolution.

- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

$$Q_0 = \frac{p\,(\textit{iso}\text{butane})}{p\,(\text{butane})} = 1,0$$

  le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 2,5 = \dfrac{p^{\text{eq}}\,(\textit{iso}\text{butane})}{p^{\text{eq}}\,(\text{butane})}$, la pression $p\,(\textit{iso}\text{butane})$ doit augmenter tandis que la pression $p\,(\text{butane})$ doit diminuer. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer du butane en *iso*butane. On dit que le système évolue dans le sens $\rightarrow$, sens 1 ou encore sens direct (la réaction observée est butane $\rightarrow$ *iso*butane).
- Imaginons un système initial de quotient de réaction :

$$Q_0 = \frac{p(\textit{iso}\text{butane})}{p(\text{butane})} = 3,0$$

  le système qui n'est pas à l'équilibre **évolue**. Pour évoluer vers l'équilibre et vérifier en fin d'évolution $K^\circ = 2,5 = \dfrac{p^{\text{eq}}(\textit{iso}\text{butane})}{p^{\text{eq}}(\text{butane})}$, la pression $p\,(\textit{iso}\text{butane})$ doit diminuer tandis que la pression $p(\text{butane})$ doit augmenter. La réaction doit donc avoir lieu de façon à transformer de l'*iso*butane en butane. On dit que le système évolue dans le sens $\leftarrow$, sens 2 ou encore sens indirect (la réaction observée est butane $\leftarrow$ *iso*butane).

Ce résultat se généralise à toute transformation chimique.

- Si $Q < K^\circ$: la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des produits (substances figurant à droite du bilan), afin de voir croître le quotient de réaction (et de se rapprocher de l'équilibre chimique).
- Si $Q > K^\circ$: la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des réactifs (substances figurant à gauche du bilan), afin de voir décroître le quotient de réaction (et de se rapprocher de l'équilibre chimique).
- Si $Q = K^\circ$: le système est à l'équilibre, aucune évolution n'est observée.

On peut résumer graphiquement (figure 1.10) l'évolution des systèmes initiaux quelconques vers l'équilibre chimique en fonction de la valeur du quotient de réaction Q.

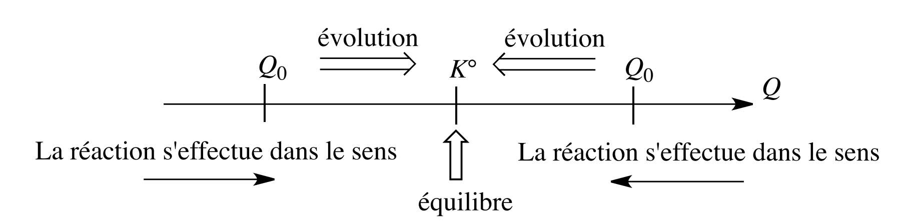


FIGURE 1.10 – Évolution d'un système vers l'équilibre chimique

Exercice résolu

Sens d'évolution d'une réaction

On considère la réaction en phase gaz à T =573 K (300 °C) dont le bilan s'écrit :

$$C_2H_4\ (g) \quad + \quad H_2O\ (g) \quad = \quad C_2H_5OH\ (g).$$

La constante d'équilibre à $T = 573$ K est $K^\circ = 4{,}0.10^{-3}$.
Le mélange initial est un mélange équimolaire des trois gaz (1,0 mol de chaque gaz). La pression totale à l'intérieur de l'enceinte qui permet la réalisation de la réaction est maintenue constante et égale à 70 bar. Indiquer si une évolution du système est à prévoir, et si oui dans quel sens.

Réponse :

Nous calculons le quotient de réaction :

$$Q = \frac{p(C_2H_5OH)/p^\circ}{(p(H_2O)/p^\circ)(p(C_2H_4)/p^\circ)} = \frac{p(C_2H_5OH)}{p(H_2O)p(C_2H_4)}$$

en omettant l'écriture de p° et en exprimant les pressions en bar. Les pressions dans l'état indiqué sont données par :

$$p(i) = x_i^g p = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p.$$

Ainsi chaque pression est égale à :

$$p(i) = \frac{70}{3} = 23{,}3 \text{ bar}.$$

Le quotient de réaction est égal à :

$$Q = 4{,}3.10^{-2}.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des réactifs.

Déplacement de la position d'équilibre

Considérons un équilibre chimique établi, de constante d'équilibre K°. Si la valeur d'une activité à l'équilibre est modifiée (par exemple par ajout de matière au système, ou par modification de la pression totale p de la phase gaz) à température constante, une des deux évolutions (directe ou inverse) a lieu et un nouvel état d'équilibre s'établit avec le temps. Les activités s'ajustent jusqu'à ce que le quotient de réaction redevienne égal à la constante d'équilibre K°, la constante d'équilibre demeurant inchangée. On dit alors que l'équilibre **se déplace**. Il est possible de déplacer un équilibre à composition et pression constantes par action sur la température. Comme la constante d'équilibre K° dépend de la température T, en modifiant la température T on modifie la constante d'équilibre K°.

Considérons un équilibre établi à la température T_1, le quotient de réaction est confondu avec la constante d'équilibre $K^\circ(T_1)$. On modifie la température jusqu'à atteindre T_2 : la constante d'équilibre prend alors la valeur $K^\circ(T_2)$ *a priori* différente de $K^\circ(T_1)$. Le quotient de réaction n'étant plus égal à cette nouvelle constante d'équilibre, le système évolue, les activités s'ajustent jusqu'à ce que le quotient réactionnel devienne égal à la nouvelle constante d'équilibre $K^\circ(T_2)$. Ces notions seront revues en deuxième année.

Exercice résolu

Déplacements d'équilibre

On porte à 100 °C une solution aqueuse (volume total égal à $V_0 = 0{,}50$ L) contenant initialement une concentration en éthanoate d'éthyle égale à $c_0 = 0{,}81$ mol·L^{-1}. Lorsque l'équilibre s'établit, sa concentration n'est plus que de 0,046 mol·L^{-1}.

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 100 °C pour la réaction dont le bilan s'écrit :

$$CH_3COOCH_3\ (aq) \quad + \quad H_2O \quad = \quad CH_3COOH\ (aq) \quad + \quad C_2H_5OH\ (aq).$$

2. On ajoute sans variation de volume $n_0 = 0{,}50$ mol d'éthanoate d'éthyle dans le système à l'équilibre. Que se passe-t-il ? La position de l'équilibre est-elle déplacée ?

3. On ajoute sans variation de volume $n_0 = 0{,}50$ mol d'éthanol dans le système à l'équilibre. Que se passe-t-il ? La position de l'équilibre est-elle déplacée ?

Réponse :

1. La constante d'équilibre K° à 100 °C est donnée par :

$$K^\circ = \frac{[CH_3COOH]^{eq}[C_2H_5OH]^{eq}}{[CH_3COOCH_3]^{eq}c^\circ} = \frac{[CH_3COOH]^{eq}[C_2H_5OH]^{eq}}{[CH_3COOCH_3]^{eq}}$$

en exprimant les concentrations en mol·L^{-1} et en omettant l'écriture de c°. Le tableau d'avancement volumique prend la forme :

	CH_3COOCH_3 (aq)	+	H_2O	=	CH_3COOH (aq)	+	C_2H_5OH (aq)
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0 - x$		solvant		x		x

avec $x = \dfrac{\xi}{V_0}$. La concentration en acide ou en alcool correspond à l'avancement volumique x de la réaction, savoir $x = 0,81 - 0,046$ =0,76 mol·L^{-1}.

Application numérique : $K^\circ = 13$.

2. On calcule le quotient de réaction après ajout :

$$Q = \frac{[\mathrm{CH_3COOH}][\mathrm{C_2H_5OH}]}{[\mathrm{CH_3COOCH_3}]} = \frac{0,76^2}{1,046} = 0,56.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des produits. La position de l'équilibre est déplacée dans le sens de formation des produits.

3. On calcule le quotient de réaction après ajout :

$$Q = \frac{[\mathrm{CH_3COOH}][\mathrm{C_2H_5OH}]}{[\mathrm{CH_3COOCH_3}]} = \frac{0,76 \times 1,76}{0,046} = 29.$$

Comme $Q \neq K^\circ$ le système n'est pas à l'équilibre et évolue. Le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre, on observe donc une évolution dans le sens de formation des réactifs. La position de l'équilibre est déplacée dans le sens de formation des réactifs.

Le résultat de l'exercice précédent mérite un commentaire important car il illustre un résultat général. Une **loi de modération des équilibres** permet de comprendre que l'équilibre est déplacé successivement dans le sens de formation des produits et des réactifs.

Précisons la signification d'une **loi de modération**. Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur de composé chimique participant à l'équilibre établi. La position de l'équilibre est modifiée dans le sens de consommation de cet apport extérieur. L'influence d'une modification de la pression totale à température et composition constante peut être montrée sur un exemple simple. Considérons l'équilibre en phase gaz établi à la température T et sous la pression p :

$$2\,\mathrm{NO_2}\ (\mathrm{g}) \qquad = \qquad \mathrm{N_2O_4}\ (\mathrm{g}).$$

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{x^{\mathrm{g}}_{\mathrm{N_2O_4}}\, p^\circ}{(x^{\mathrm{g}}_{\mathrm{NO_2}})^2\, p}.$$

On modifie la pression jusqu'à atteindre la nouvelle pression p', à composition constante et température constante. Le quotient de réaction à la nouvelle pression s'écrit :

$$Q = \frac{x^{g}_{\mathrm{N_2O_4}}\, p^\circ}{(x^{g}_{\mathrm{NO_2}})^2\, p'}.$$

- Si $p' > p$, $Q < K^\circ$ et le système évolue dans le sens direct afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x^{g}_{N_2O_4}$ augmente tandis que la fraction molaire $x^{g}_{NO_2}$ diminue.
- Si $p' < p$, $Q > K^\circ$ et le système évolue dans le sens indirect afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. La fraction molaire $x^{g}_{N_2O_4}$ diminue tandis que la fraction molaire $x^{g}_{NO_2}$ augmente.

On retrouve une **loi de modération**, en ce sens que si la pression totale augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse (passage de deux molécules gazeuses à gauche du bilan à une molécule gazeuse à droite du bilan), tandis que si la pression diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens d'augmentation de la quantité de matière gazeuse (passage d'une molécule gazeuse à droite du bilan à deux molécules gazeuses à gauche du bilan).

3.3 Calcul des activités à l'équilibre

Dans la plupart des situations, nous connaîtrons la composition **initiale** d'un système, et la valeur de la constante d'équilibre. La meilleure façon de procéder consiste à écrire le **tableau d'avancement** de la réaction (en quantité de matière ou en concentration dans le cas d'un système homogène (monophasé) de volume constant).

À l'équilibre chimique, les activités des espèces chimiques participant à l'équilibre sont liées entre elles par la **constante d'équilibre**. Cette écriture de la constante d'équilibre conduit en général à une équation portant sur la seule variable **avancement** (ou avancement volumique) et permet de calculer la valeur de **l'avancement à l'équilibre**. Il est alors facile d'indiquer la composition du système à l'équilibre. La démarche à adopter est mise en évidence dans les deux exercices résolus suivants.

Exercice résolu

Avancement et équilibre

On étudie dans cette partie l'équilibre (1) en phase gazeuse :

$$2\,\mathrm{NO\,(g)} \quad + \quad \mathrm{Br_2\,(g)} \quad = \quad 2\,\mathrm{NOBr\,(g)} \quad (1)$$

La constante d'équilibre K° à 333 K est égale à $K^\circ(333\text{ K}) = 13,2$. À $T_1 = 300$ K, on introduit jusqu'à la pression $p_1 = 6000$ Pa, dans un récipient de volume constant ($V = 2,00$ L) initialement vide de l'oxyde d'azote NO. On ajoute dans ce récipient sans variation de volume une masse $m(\mathrm{Br_2}) = 300$ mg de dibrome (liquide à la température d'introduction).

La température du mélange est portée à $T_2 = 333$ K où tous les constituants sont gazeux.
1. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
2. Calculer l'avancement de la réaction (1) à l'équilibre.
3. Calculer la pression totale dans le récipient lorsque l'équilibre est établi.
On indique que tous les gaz sont supposés gaz parfaits, $R = 8,31$ J·K^{-1}·mol^{-1} et la masse molaire du dibrome est donnée par $M(\mathrm{Br_2}) = 159,8$ g·mol^{-1}.

Réponse :

1. Pour la température $T_1 = 300$ K, on calcule les quantités de matière :

$$n_1(\text{NO}) = \frac{p_1 V}{RT_1} \qquad \text{et} \qquad n_1(\text{Br}_2) = \frac{(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}.$$

Application numérique : $n_1(\text{NO}) = 4{,}81.10^{-3}$ mol et $n_1(\text{Br}_2) = 1{,}88.10^{-3}$ mol.

2. Nous réalisons le tableau d'avancement (en quantités de matière) à $T_2 = 333$ K :

	2 NO (g)	+	Br_2 (g)	=	2 NOBr (g)
EI	$n_1(\text{NO})$		$n_1(\text{Br}_2)$		0
EF	$n_1(\text{NO}) - 2\xi$		$n_1(\text{Br}_2) - \xi$		2ξ

et la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(p^{\text{eq}}(\text{NOBr})/p^\circ)^2}{p^{\text{eq}}(\text{NO})/p^\circ)^2(p^{\text{eq}}(\text{Br}_2)/p^\circ)} = \frac{4\xi^2 V p^\circ}{(n_1(\text{Br}_2) - \xi)(n_1(\text{NO}) - 2\xi)^2 RT_2}$$

car chaque pression partielle est donnée par : $p(i) = \dfrac{n_i RT_2}{V}$.

De façon *numérique*, l'équation s'écrit : $13,2 = \dfrac{0,289\xi^2}{(1,88.10^{-3} - \xi)(4,81.10^{-3} - 2\xi)^2}$, dont la résolution fournit $\xi = 0{,}751.10^{-3}$ mol.

3. La pression totale dans le récipient lorsque l'équilibre est établi est donnée par :

$$p = \frac{(n_1(\text{NO}) + n_1(\text{Br}_2) - \xi)RT_2}{V}.$$

Application numérique : $p = 8220$ Pa.

Exercice résolu

Équilibre de complexation

On considère à 298 K un bécher contenant 20 mL d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac) de concentration $c_0 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ions Cu^{2+} à la concentration $c_1 = 0{,}010\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On précise l'équation-bilan suivante et la constante d'équilibre correspondante ($K^\circ = 10^{12,6}$ à 298 K) :

$$\text{Cu}^{2+}\ (\text{aq}) \quad + \quad 4\ \text{NH}_3\ (\text{aq}) \qquad = \qquad [\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}\ (\text{aq}).$$

Calculer toutes les concentrations à l'équilibre.

Réponse :

Nous réalisons le tableau d'avancement (en avancement volumique). L'état initial correspond à l'état après dilution mais avant réaction.

	Cu^{2+} (aq)	+	$4\,NH_3$ (aq)	=	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (aq)
EI	$\frac{3}{5}c_1$		$\frac{2}{5}c_0$		0
EF	$\frac{3}{5}c_1 - x$		$\frac{2}{5}c_0 - 4x$		x

dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = 10^{12,6} = \frac{x}{\left(\frac{2}{5}c_0 - 4x\right)^4\left(\frac{3}{5}c_1 - x\right)}.$$

et permet en théorie de calculer x et donc de préciser l'état final d'équilibre. Le calcul est compliqué et peut être avantageusement simplifié en considérant la très importante valeur de la constante d'équilibre : une telle *valeur numérique* suppose un état d'équilibre très largement en faveur des produits. Nous supposons donc la quantité en réactif limitant (ici les ions Cu^{2+}) très proche de zéro (nous notons cette concentration très faible ε). Ainsi :

$$x \approx \frac{3}{5}c_1 = \left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]^{eq} = 6{,}0.10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}$$

$$\left[NH_3\right]^{eq} = \frac{2}{5}c_0 - 4x = 0{,}376\ \text{mol·L}^{-1} \approx 0{,}38\ \text{mol·L}^{-1}.$$

et :

$$K^\circ = 10^{12,6} = \frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]^{eq}}{\left[NH_3\right]^{eq\,4}\varepsilon}.$$

qui permet le calcul de $\varepsilon = \left[Cu^{2+}\right]^{eq} = 7{,}5.10^{-14}\ \text{mol·L}^{-1}$.

Ce dernier exercice mérite un commentaire important. Dans le cas de réactions de forte constante d'équilibre ($K^\circ \gg 1$), il pourra être utile de **supposer** que la réaction a lieu jusqu'à ne laisser qu'une quantité résiduelle de réactif limitant. La réaction est dite **quantitative**, même si l'état final **demeure un état d'équilibre** (avec un réactif présent en quantité infinitésimale). De façon symétrique, une réaction de très faible constante d'équilibre ($K^\circ \ll 1$) pourra être supposée comme laissant inchangée la composition en réactifs, et produisant une quantité très faible de produits. Il faudra vérifier la validité de cette hypothèse par le calcul de toutes les concentrations.

3.4 Cas des équilibres physiques, coefficient de partage

Équilibre liquide ou solution-vapeur

Certaines transformations physiques peuvent être étudiées comme une transformation chimique (réalisation d'un bilan de matière et écriture d'une constante d'équilibre). Tous les

raisonnements appliqués à la transformation chimique sont transposables.

Nous fournissons l'exemple de l'équilibre entre le dioxyde de carbone gazeux et le dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse :

$$CO_2\ (aq) \quad = \quad CO_2\ (g)$$

dont la constante d'équilibre à 293 K est égale à $K^\circ = 28$:

$$K^\circ = \frac{p^{eq}(CO_2)c^\circ}{[CO_2\ (aq)]p^\circ}.$$

Imaginons une bouteille d'eau pétillante fermée, pour laquelle l'équilibre est réalisé à la température d'étude. La bouteille est débouchée : la pression en dioxyde de carbone au-dessus du liquide diminue et le quotient de réaction devient inférieur à la constante d'équilibre. On observe alors une évolution dans le sens direct et la formation de bulles de gaz dans la phase liquide. Ces bulles de gaz contiennent essentiellement du dioxyde de carbone qui quitte la phase liquide. Cette observation est évidemment très facile à réaliser en pratique.

Extraction liquide-liquide, coefficient de partage

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant (solvant originel) dont elle est souvent difficile à séparer, à un autre solvant (solvant d'extraction) dont elle sera facilement isolable. Cette opération est réalisée par agitation de deux solvants non miscibles entre eux, en général dans une ampoule à décanter. Elle est efficace lorsque la substance à isoler (extraire) est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant originel. Par exemple, il est possible d'extraire une molécule organique en solution aqueuse par de l'éther diéthylique. Le passage d'une molécule A d'un solvant S à un solvant S' peut être envisagé comme une transformation physique dont le bilan s'écrit :

$$A(S) \quad = \quad A(S')$$

et qui aboutit à une situation d'équilibre traduite par la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{\left([A]_{S'}^{eq}/c^\circ\right)}{\left([A]_{S}^{eq}/c^\circ\right)} = \frac{[A]_{S'}^{eq}}{[A]_{S}^{eq}}.$$

avec $[A]_{S'}^{eq}$ et $[A]_{S}^{eq}$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S' et S. Cette constante d'équilibre est appelée **coefficient de partage** de la molécule A entre les solvants S et S'. Lorsque $K^\circ \gg 1$, l'extraction de A dans le solvant S par le solvant S' est très efficace : à l'équilibre, pour des volumes de solvants comparables, A est très majoritairement présent dans le solvant S'. Soit V_S le volume de solvant S et $V_{S'}$ le volume du solvant d'extraction non miscible à S, n_0 est la quantité de matière initiale en A dans le solvant S et n_1 est la quantité

de matière en A dans le solvant S après extraction. Calculons n_1 à partir du coefficient de partage :

$$K^\circ = \frac{\dfrac{n_0 - n_1}{V_{S'}}}{\dfrac{n_1}{V_S}} \qquad \text{et donc} \qquad n_1 = n_0 \frac{1}{1 + K^\circ \dfrac{V_{S'}}{V_S}} < n_0.$$

et après k extractions (k opérations identiques), il reste dans le solvant d'origine :

$$n_k = n_0 \left(\frac{1}{1 + K^\circ \dfrac{V_{S'}}{V_S}} \right)^k.$$

On montre ainsi *numériquement* que k extractions par le volume $\dfrac{V_{S'}}{k}$ en solvant d'extraction sont plus efficaces qu'une extraction unique par le volume $V_{S'}$ de solvant d'extraction. Notons le caractère approché du raisonnement qui ne tient pas compte des miscibilités réciproques des solvants entre eux. La non miscibilité de solvants est reprise au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

3.5 Cas des systèmes hétérogènes

Dans un système hétérogène, plusieurs phases coexistent. On rencontre des **systèmes hétérogènes** pour lesquels l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique (état final hors équilibre chimique). En effet, la direction spontanée de l'évolution est toujours orientée dans le sens de rapprochement de l'équilibre chimique (le quotient de réaction tend vers la valeur de la constante d'équilibre) mais parfois l'état d'équilibre chimique est hors d'atteinte compte tenu des conditions initiales. Nous proposons ci-après deux exemples de cette situation.

Considérons l'équation-bilan :

$$CaSO_4\ (s) \quad = \quad Ca^{2+}\ (aq) \quad + \quad SO_4^{2-}\ (aq)$$

de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-5}$ à 298 K. Le système initial est constitué par un mélange d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} (chaque ion est à la concentration $c_0 = 10^{-3}$ mol·L^{-1}). Le quotient de réaction est calculé par :

$$Q = \left([Ca^{2+}]/c^\circ\right)\left([SO_4^{2-}]/c^\circ\right) = 10^{-6} < K^\circ.$$

Le sens d'évolution est le sens direct, mais rien ne se passe dans la mesure où le solide $CaSO_4$ n'a pas été introduit de façon initiale. La constante d'équilibre n'est pas vérifiée en fin d'évolution.

Considérons désormais l'équation-bilan de sublimation du diiode :

$$I_2\ (s) \quad = \quad I_2\ (g).$$

Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. La constante d'équilibre à $T = 373$ K est $K^\circ = 6,3.10^{-2}$. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5,0$ L préalablement vidé d'air, on

introduit n mol de diiode solide et on cherche à interpréter les événements qui ont lieu en fonction de la valeur de n. La température du récipient est maintenue constante et égale à 373 K. Lorsque l'équilibre de sublimation est établi, nous pouvons calculer la quantité de matière de diiode gazeux :

$$K^\circ = \frac{p^{\text{eq}}(\text{I}_2)}{p^\circ} = 6,3.10^{-2}$$

qui permet de calculer $p^{\text{eq}}(\text{I}_2) = 6{,}3.10^3$ Pa. Comme :

$$p^{\text{eq}}(\text{I}_2) = \frac{n^{\text{eq}}(\text{I}_2,\text{g})RT}{V_0}$$

il vient $n^{\text{eq}}(\text{I}_2,\text{g})$ =0,010 mol.

- Nous cherchons à interpréter les événements qui ont lieu si on introduit $n = 5{,}0.10^{-3}$ mol de diiode solide de façon initiale. Le quotient de réaction initial est égal à zéro, le système évolue dans le sens direct, mais l'équilibre ne pourra jamais être atteint dans la mesure où la quantité de matière en diiode introduit n'est pas suffisante, quand bien même il passe en intégralité en phase gaz. L'état final est un état hors équilibre de phase constitué de $n = 5{,}0.10^{-3}$ mol de diiode gazeux. La réaction de sublimation a eu lieu de façon **totale**, jusqu'à annuler la quantité de matière en diiode solide.
- Nous cherchons à interpréter les événements qui ont lieu si on introduit $n = 3{,}0.10^{-2}$ mol de diiode solide de façon initiale. Le quotient de réaction initial est égal à zéro, le système évolue dans le sens direct et **peut atteindre l'équilibre** car la quantité de matière initiale en diiode est suffisante. Dans l'état final $n(\text{I}_2,\text{g}) = n^{\text{eq}}(\text{I}_2,\text{g}) = 0{,}010$ mol et $n(\text{I}_2,\text{s}) =$ 0,020 mol.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Noms des différents changements d'états.
- Le modèle du gaz parfait.
- Équation d'état des gaz parfaits.
- Pression partielle d'un gaz en mélange de gaz.
- Connaître le lien entre pression partielle, pression totale et fraction molaire.
- Pression de vapeur saturante d'un liquide.
- Paramètres propres au liquide (tension superficielle, capillarité, viscosité).
- État solide cristallin, amorphe et semi-cristallin.
- Les différents types de radioactivités observés.
- Définition de l'avancement d'une réaction chimique.
- Définition de la masse volumique et de la densité (solide, liquide ou gaz).
- Définition de l'activité d'un composé i en fonction de son état physique et de la situation (mélange/corps pur).
- Constante d'équilibre d'une réaction.
- Quotient de réaction d'une réaction.
- Existence de réactions totales et de réactions équilibrées.
- Coefficient de partage.

SAVOIRS-FAIRE

- Convertir une pression exprimée en bar en pression exprimée en Pa (et inversement).
- Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits pour calculer une pression.
- Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits pour calculer une quantité de matière.
- Exprimer la pression partielle d'un gaz en mélange en fonction de la pression totale et des quantités de matière des gaz en présence dans le mélange.
- Reconnaître une transformation physique.
- Dessiner le diagramme de phases (p,T) de l'eau.
- Pour un diagramme de phases (p,T) tracé (3 domaines), attribuer les domaines du solide, du liquide et du gaz.
- Pour un diagramme de phases (p,T) tracé (3 domaines), identifier les courbes de fusion, sublimation, vaporisation.
- Pour un diagramme de phases (p,T) tracé (3 domaines), identifier le point triple et le point critique.
- Pour un diagramme de phases (p,T) tracé, interpréter le déplacement du point représentatif de l'état du système.
- Reconnaître une transformation nucléaire.
- Équilibrer une équation de décomposition radioactive.
- Reconnaître une transformation chimique.
- Identifier les coefficients stœchiométriques algébriques.

- Dresser un tableau d'avancement, identifier le réactif limitant.
- Dresser un tableau d'avancement, utiliser un coefficient de dissociation.
- Calculer un rendement.
- Dresser un tableau d'avancement dans le cas de plusieurs réactions simultanées.
- Écrire la constante d'équilibre d'une réaction donnée en fonction des activités à l'équilibre.
- Utiliser une constante d'équilibre : pour calculer une nouvelle constante d'équilibre (combinaison de réactions) ou pour déterminer l'état final d'équilibre d'un système en évolution.
- Calculer le quotient de réaction d'une réaction donnée et savoir comparer le résultat à la constante d'équilibre (sens spontané d'évolution du système en évolution).

MOTS-CLÉS

- pression
- pression partielle
- fraction molaire
- pression de vapeur saturante
- solide amorphe
- solide cristallin
- variété allotropique
- diagramme d'états (p,T)
- point critique
- point triple
- radioactivité
- fission nucléaire
- coefficient stœchiométrique algébrique
- avancement
- réactif limitant
- coefficient de dissociation
- activité d'un constituant
- constante d'équilibre
- quotient de réaction
- équilibre chimique
- déplacement d'équilibre
- loi de modération
- coefficient de partage.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 4	Pression exercée par un gaz
Page 7	Composition d'un mélange gazeux
Page 21	Désintégrations des isotopes du sodium
Page 21	Transformations nucléaires
Page 24	Tableau d'avancement d'une réaction
Page 26	Calcul de l'avancement maximal d'une réaction
Page 27	Tableau d'avancement d'une réaction de dissociation
Page 31	Facteurs de dilution
Page 39	Sens d'évolution d'une réaction
Page 40	Déplacements d'équilibre
Page 42	Avancement et équilibre
Page 43	Équilibre de complexation

TESTEZ-VOUS

1. La transformation physique d'un solide en gaz est appelée :

A ❑ sublimation

B ❑ vaporisation

C ❑ condensation

2. Convertir $p = 1{,}013.10^5$ Pa en bar :

A ❑ $p = 1{,}013.10^{-5}$ bar

B ❑ $p = 1{,}013$ bar

C ❑ $p = 1{,}013.10^5$ bar

3. L'équation d'état des gaz parfait s'écrit :

A ❑ $pT = n^{\text{gaz}}RV$

B ❑ $pV = n^{\text{gaz}}RT$

C ❑ $pV = n^{\text{gaz}}\dfrac{R}{T}$

4. Dans le diagramme d'états d'un corps pur, la courbe de fusion est généralement :

A ❑ croissante

B ❑ horizontale

C ❑ décroissante

5. Au point critique sur un diagramme d'états (p,T) on observe :

A ❑ la coexistence solide/liquide/gaz

B ❑ la transformation solide-gaz

C ❑ un arrêt brutal de la courbe d'ébullition

6. Le diagramme d'états (p,T) de l'eau présente une particularité :

A ❑ la courbe de fusion est décroissante

B ❑ le point triple est observable à température ambiante et pression atmosphérique

C ❑ le point critique est observable à température ambiante et pression atmosphérique

TESTEZ-VOUS

7. Au cours d'une radioactivité de type β^+ on observe l'émission de :

A ❑ protons

B ❑ positons

C ❑ particules ${}^4_2He$

8. Au cours d'une transformation chimique d'avancement ξ, la quantité de matière n_i en constituant i s'exprime en fonction de la quantité de matière initiale n_i^0 en constituant i et du coefficient stœchiométrique algébrique ν_i relatif au constituant i selon :

A ❑ $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

B ❑ $n_i = n_i^0 - \nu_i \xi$

C ❑ $n_i = \nu_i \xi - n_i^0$

9. L'activité a_i d'un gaz parfait i en mélange s'exprime en utilisant les notations définies dans le cours par :

A ❑ $a_i = \frac{c_i}{c^\circ} = \frac{p_i}{RT}$

B ❑ $a_i = \frac{w_i^g p}{p^\circ}$

C ❑ $a_i = \frac{x_i^g p}{p^\circ}$

10. L'activité d'un soluté i en solution infiniment diluée s'exprime en utilisant les notations définies dans le cours par :

A ❑ $a_i = 1$

B ❑ $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

C ❑ $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

11. Dans le cas de la réaction :
$CO_2(g) + 2\,H_2(g) \;=\; 2\,H_2O(g) + C(s)$
la constante d'équilibre s'écrit :

A ❑ $K^\circ = \frac{[H_2O]^2 c^\circ}{[H_2]^2[CO_2]}$

B ❑ $K^\circ = \frac{p(H_2O)^2 p^\circ}{p(H_2)^2 p(CO_2)}$

C ❑ $K^\circ = \frac{p(H_2O)^2 [C] p^\circ}{p(H_2)^2 p(CO_2) c^\circ}$

12. Dans le cas de la réaction :
$BaSO_4(s) \;=\; Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
la constante d'équilibre s'écrit :

A ❑ $K^\circ = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]c^\circ}$

B ❑ $K^\circ = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}][BaSO_4]}{(c^\circ)^3}$

C ❑ $K^\circ = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{(c^\circ)^2}$

13. Lorsqu'une équation-bilan E s'écrit comme combinaison de bilans E_1 et E_2 selon : $E = E_1 + 2E_2$, les constantes d'équilibre K°, K_1° et K_2° des réactions de bilans E, E_1 et E_2 sont liées par la relation :

A ❑ $K^\circ = K_1^\circ (K_2^\circ)^2$

B ❑ $K^\circ = K_1^\circ + 2K_2^\circ$

C ❑ $K^\circ = \frac{(K_2^\circ)^2}{K_1^\circ}$

14. Pour un système chimique susceptible d'évoluer selon une réaction, on calcule le quotient de réaction. On observe une valeur numérique supérieure à celle de la constante d'équilibre à la même température :

A ❑ Le système évolue dans le sens $\leftarrow$ du bilan de la réaction observée

B ❑ Le système est à l'équilibre chimique

C ❑ Le système évolue dans le sens $\rightarrow$ du bilan de la réaction observée

1.1 Transformations nucléaires (★)

1. COCKCROFT et WALTON ont brisé du lithium $^{7}_{3}Li$ en deux particules identiques par bombardement par des protons (1932). Écrire le bilan de cette transformation (mettant en jeu un proton par atome de lithium) et identifier les particules produites.

2. CHADWICK a produit des neutrons (et un nouveau noyau) en bombardant du béryllium $^{9}_{4}Be$ par des particules α naturelles (1932). Écrire le bilan de cette transformation (mettant en jeu un neutron par atome de béryllium) et identifier les particules produites.

3. CURIE et JOLIOT ont étudié le bombardement de noyaux d'aluminium $^{27}_{13}Al$ par des particules α (1934). La transformation met en jeu la rencontre d'une particule α avec un atome d'aluminium, et conduit dans 95 % des cas à la production d'un proton et d'un nouveau noyau. Dans 5 % des cas, la rencontre conduit à la production d'un neutron et d'un nouveau noyau. Écrire les bilans de cette transformation.

Données : numéros atomiques : 1 (H), 6 (C), 14 (Si), 15 (P).

1.2 Constante d'équilibre en phase gaz (d'après Agro-Véto) (★)

On étudie dans cet exercice l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation-bilan :

$$2\,HCl\,(g) \quad = \quad (HCl)_2\,(g).$$

La constante d'équilibre à la température T est notée K_1°.

1. Rappeler à la température T le lien entre les pressions partielles à l'équilibre, p° et la constante d'équilibre K_1°.

2. Dans l'hypothèse où les gaz sont parfaits, établir le lien entre la pression partielle et la concentration d'un constituant gazeux. En déduire l'expression de la concentration en dimère $(HCl)_2$ en phase gazeuse, notée $[(HCl)_2]$, en fonction de la concentration de HCl en phase gazeuse, notée [HCl], R (constante des gaz parfaits), T, p° et K_1°.

1.3 Fluoration du dioxyde d'uranium (Centrale-Supélec) (★★)

On considère la réaction :

$$UO_2\,(s) \quad + \quad 4\,HF\,(g) \quad = \quad UF_4\,(s) \quad + \quad 2\,H_2O\,(g).$$

On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar. La constante d'équilibre à 700 K est égale à $K^\circ = 6,8.10^4$. Chaque solide constitue une phase solide pure.

1. Si on part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF, quelle sera la composition finale du système ?

2. Même question en partant de 0,10 mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Que remarque-t-on dans ce cas ?

1.4 Équilibre en phase gaz, taux de conversion (d'après CCP) (★★)

L'équilibre :

$$2\,SO_2\,(g) \quad + \quad O_2\,(g) \quad = \quad 2\,SO_3\,(g)$$

est étudié sous la pression $p^\circ = 1$ bar dans deux réacteurs en présence de V_2O_5 comme catalyseur. Les équilibres sont réalisés à partir de réactifs pris dans les proportions stœchiométriques (c'est-à-dire selon un rapport conforme aux coefficients stœchiométriques du bilan étudié). Soit ρ le taux de conversion du dioxyde de soufre, défini par le rapport entre la quantité de matière de trioxyde de soufre SO_3 à l'équilibre et la quantité de matière initiale en dioxyde de soufre SO_2. Dans le premier réacteur la température est de 550 °C et $\rho = 0,80$. Dans le deuxième réacteur la température est de 420 °C et $\rho = 0,97$.

1. Quelle est l'influence de la température sur la position de l'équilibre ?

2. Calculer la constante d'équilibre pour chacune des deux températures (550 °C et 420 °C).

1.5 Dissolution d'un solide en solution aqueuse (★★)

On étudie à 298 K une solution contenant 0,01 mol d'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ (s). Le volume de la solution est égal à $V_0 = 100$ mL. On ajoute n mol d'ammoniac NH_3 sans variation de volume, de façon à dissoudre 99 % du solide présent sous forme d'ions $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (aq). Le bilan de la réaction de dissolution du solide s'écrit :

$$(1) \quad Cd(OH)_2\ (s) + 4\ NH_3\ (aq) = [Cd(NH_3)_4]^{2+}\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq).$$

On donne à 298 K les valeurs de constantes d'équilibre :

$$(2) \quad Cd(OH)_2\ (s) = Cd^{2+}\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq)$$

$$(3) \quad Cd^{2+}\ (aq) + 4\ NH_3\ (aq) = [Cd(NH_3)_4]^{2+}\ (aq)$$

$K_2^\circ = 10^{-14}$ et $K_3^\circ = 10^7$.

1. Calculer la constante d'équilibre à 298 K relative à l'équilibre (1) étudié.

2. Calculer la valeur de n.

1.6 Équilibres simultanés (CCP) (★★★)

Nous étudions dans cet exercice la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $CaSO_4(s)$) en présence de sable (constitué de silice $SiO_2(s)$) conduisant au silicate de calcium $CaSiO_3(s)$. Le ciment (dit PORTLAND) est obtenu par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés suivants respectivement notés (1) et (2) :

$$CaSO_4\ (s) + SiO_2\ (s) = CaSiO_3\ (s) + SO_3\ (g)$$

$$2\ SO_3\ (g) = 2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

À $T = 1400$ K les constantes des équilibres (1) et (2) sont respectivement $K_1^\circ = 0,950$ et $K_2^\circ = 400$.

1. Nous supposons initialement que le milieu contient uniquement $CaSO_4(s)$ et $SiO_2(s)$. Exprimer les constantes d'équilibre K_1° et K_2° en fonction des seules pressions partielles p_{SO_3} et p_{O_2} à l'équilibre et de la pression standard p°.

2. En déduire alors les valeurs des pressions p_{SO_3}, p_{O_2} et p_{SO_2} à l'équilibre à 1400 K.
Dans un récipient de volume fixé $V = 10{,}0$ L initialement vide on introduit 1,00 mol de $CaSO_4$(s) et 1,00 mol de SiO_2(s) à la température T=1400 K maintenue constante. On constate que les deux solides $CaSO_4$(s) et SiO_2(s) sont présents à l'équilibre.

3. Calculer à l'équilibre les avancements respectifs ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2). En déduire les quantités de matière de $CaSO_4$(s) et de SiO_2(s) présentes à l'équilibre.

Donnée : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.7 Équilibres simultanés (d'après CCP) (★★★)

Le vaporeformage du méthane issu du gaz naturel est réalisé à $T_1 = 1100$ K sous une pression égale à 5 bar en faisant réagir le méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. L'équation-bilan de la réaction équilibrée mise en jeu s'écrit :

$$(1) \quad CH_4\,(g) \quad + \quad H_2O\,(g) \quad = \quad CO\,(g) \quad + \quad 3\,H_2\,(g).$$

Le monoxyde de carbone formé et l'eau présente dans le réacteur réagissent pour donner du dioxyde de carbone et du dihydrogène selon l'équation-bilan :

$$(2) \quad CO\,(g) \quad + \quad H_2O\,(g) \quad = \quad CO_2\,(g) \quad + \quad H_2\,(g).$$

Les constantes d'équilibre à 1100 K sont respectivement données par $K_1^\circ = 315$ et $K_2^\circ = 0,990$. On introduit dans un réacteur isotherme ($T_1 = 1100$ K) et isobare ($p = 5$ bar) 1,00 mol de méthane et 3,00 mol de vapeur d'eau.

1. Exprimer les quantités de matière $n(CH_4)$, $n(H_2O)$, $n(CO)$, $n(H_2)$, $n(CO_2)$ ainsi que la quantité de matière totale gazeuse $n_{\text{tot}}^{\text{g}}$ à la sortie du réacteur en fonction des avancements ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2).

2. Pour $\xi_1 = 0{,}965$ mol et $\xi_2 = 0{,}300$ mol, calculer les quotients de réaction Q_1 et Q_2 des réactions (1) et (2). Comparer ces quotients de réaction obtenus aux constantes d'équilibre et commenter les résultats obtenus.

1.8 Efficacité d'une extraction liquide-liquide (Centrale-Supélec) (★★★)

Un soluté S est soluble dans deux solvants, l'un organique et l'autre est l'eau. On notera avec les indices org et aq les grandeurs relatives respectivement au solvant organique et au solvant eau. Les deux solvants ne sont pas miscibles et forment deux phases, la phase organique surnageant la phase aqueuse. V_{org} est le volume de la phase organique et V_{aq} celui de la phase aqueuse. Le soluté S est présent dans les deux phases. Il s'établit un équilibre :

$$S\,(\text{aq}) \quad = \quad S\,(\text{org})$$

de constante d'équilibre K_{ex}, appelée constante d'extraction (ou coefficient de partage). On fait l'hypothèse que les solutions sont suffisamment diluées pour que les activités soient identifiées aux concentrations.

1. Initialement, S est uniquement présent dans la phase aqueuse, en quantité N_0 (exprimée en mole). Quelle est la quantité maximale N du soluté S que l'on peut obtenir dans la phase

organique ? On écrira N sous la forme $N = N_0/(1+\alpha)$ et on exprimera α en fonction de K_{ex}, V_{org} et V_{aq}.
Application numérique : pour $K_{\text{ex}} = 1,0.10^{-5}$, calculer le rapport des volumes $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$ permettant d'extraire 99 % du soluté de la phase aqueuse. Commenter.
La constante d'extraction est en général très faible pour des composés comme les thiocyanates alcalins $M(\text{SCN})$. Pour augmenter l'efficacité de l'extraction, on utilise les propriétés de molécules organiques (dites *ligands*) comme les calixarènes. Le solvant organique (dichlorométhane) contient en solution le ligand, neutre, noté L, susceptible de réagir avec le thiocyanate alcalin $M(\text{SCN})(\text{org})$ selon la réaction de constante d'équilibre K_f :

$$M(\text{SCN})\ (\text{org}) \quad + \quad nL\ (\text{org}) \quad = \quad L_nM(\text{SCN})\ (\text{org}).$$

La molécule L est totalement insoluble dans la phase aqueuse, comme la forme $L_nM(\text{SCN})$.

2. Exprimer, à l'équilibre entre les deux phases, la quantité totale N' de thiocyanate alcalin extraite de la phase aqueuse, en fonction de N_0, K_f, $[L\ (\text{org})]$, n et α.
Application numérique : pour $K_f = 10^{8,5}$, $n = 1$ et des volumes V_{org} et V_{aq} égaux, calculer la concentration du ligand $[L\ (\text{org})]$ pour extraire 99 % du thiocyanate alcalin. Commenter.

3. La présence de ligand revient à remplacer la constante d'extraction K_{ex} par une nouvelle constante K'_{ex} telle que :

$$K'_{\text{ex}} = \frac{\text{concentration en thiocyanate extrait en phase organique}}{\text{concentration résiduelle en thiocyanate en phase aqueuse}}.$$

Exprimer K'_{ex} en fonction de K_{ex}, K_f, $[L\ (\text{org})]$ et n.

APPROFONDIR

1.9 Constante d'équilibre et quotient de réaction (d'après Agro-Véto) (★)

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :

$$CH_4 \quad + \quad H_2O \quad = \quad CO \quad + \quad 3\,H_2.$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{\text{tot}} = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15. Initialement le système contient 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $p^\circ = 1$ bar.

2. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de $p^\circ = 1$ bar. Calculer la valeur de Q dans l'état initial.

3. Le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.

4. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.

5. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.

6. Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, on ajoute de façon isotherme et isobare (température et pressions constantes), une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ultérieure du système ? Justifier.

1.10 Dimérisation du perchlorure de fer (Centrale-Supélec) (★★)

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de $FeCl_3$, de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée.

$$2\,FeCl_3\,(g) \quad = \quad Fe_2Cl_6\,(g).$$

La réaction se déroule sous une pression constante $p_{tot} = 2p^\circ = 2$ bar.
À la température $T_1 = 750$ K, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 20,8$. Le système est maintenu à la température $T_1 = 750$ K. Initialement, le système contient n_1 mol de $FeCl_3$ et n_1 mol de Fe_2Cl_6. Soit n_{tot} la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de $p^\circ = 1$ bar.

2. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot}, de p° et de n_{tot}. Déterminer la valeur initiale Q_0 du quotient de réaction.

3. Le système est-il initialement à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution du système.
On considère désormais une enceinte indéformable, thermostatée à $T_1 = 750$ K, initialement vide. On y introduit une quantité n de chlorure de fer(III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $p = 2p^\circ = 2$ bar. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

4. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport ξ/n.

1.11 Réaction en solution aqueuse (d'après CCP) (★★)

On s'intéresse dans un premier temps à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH (concentration après mélange $c_1 = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$) et d'ions fluorure F^- (concentration après mélange $c_2 = 0{,}05\ mol{\cdot}L^{-1}$). La réaction (1) susceptible de se produire s'écrit :

$$(1) \quad CH_3COOH\,(aq) \;+\; F^-\,(aq) \;=\; CH_3COO^-\,(aq) \;+\; HF\,(aq).$$

On donne les constantes d'équilibre K_2° et K_3° relatives aux équilibres (2) et (3) suivants à 298 K :

$$(2) \quad CH_3COOH\,(aq) \;+\; H_2O \;=\; CH_3COO^-\,(aq) \;+\; H_3O^+\,(aq)$$
$$(3) \quad HF\,(aq) \;+\; H_2O \;=\; F^-\,(aq) \;+\; H_3O^+\,(aq)$$

$K_2^\circ = 10^{-4,8}$ et $K_3^\circ = 10^{-3,2}$.

1. Calculer la constante d'équilibre à 298 K notée K_1° relative à l'équilibre (1) étudié (réaction entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure).

2. Déterminer l'état d'équilibre (état final) de la solution issue du mélange de l'acide éthanoïque CH_3COOH et des ions fluorure F^-.

On étudie dans la suite de l'exercice quelques constituants du béton. L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$(s) confère au béton ses propriétés basiques. Il se dissout en solution aqueuse selon la réaction (4) :

$$(4) \qquad Ca(OH)_2\ (s) \quad = \quad Ca^{2+}\ (aq) \quad + \quad 2\ HO^-\ (aq)$$

de constante d'équilibre $K_4^\circ = 10^{-5,2}$ à 298 K.

3. On introduit en solution aqueuse un net excès d'hydroxyde de calcium (la phase solide est présente en fin d'évolution). Calculer les concentrations de chacun des ions présents à l'équilibre. Dans certains cas, la pollution urbaine liée à l'humidité entraîne la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau à l'intérieur du béton (sous forme H_2CO_3), provoquant la carbonatation du béton (formation de carbonate de calcium $CaCO_3$(s) par réaction de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$(s) avec la forme H_2CO_3).

4. Écrire la réaction (5) mise en jeu dans la carbonatation du béton et calculer sa constante d'équilibre K_5° à 298 K. On donne à 298 K les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

(6)			$CaCO_3$ (s)	=	Ca^{2+} (aq)	+	CO_3^{2-} (aq)
(7)	H_2CO_3 (aq)	+	H_2O	=	HCO_3^- (aq)	+	H_3O^+ (aq)
(8)	HCO_3^- (aq)	+	H_2O	=	CO_3^{2-} (aq)	+	H_3O^+ (aq)
(9)			$2\ H_2O$	=	HO^- (aq)	+	H_3O^+ (aq)

$K_6^\circ = 10^{-8,4}$, $K_7^\circ = 10^{-6,4}$, $K_8^\circ = 10^{-10,3}$, $K_9^\circ = 10^{-14}$. En présence de H_2CO_3, le carbonate de calcium évolue par formation d'ions Ca^{2+} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-. Cette évolution n'est pas étudiée ici.

1.12 Utilisation du quotient de réaction (★★)

Un récipient de volume $V_0 = 2{,}00$ L contient initialement 0,500 mol de $COBr_2$, qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :

$$COBr_2\ (g) \quad = \quad CO\ (g) \quad + \quad Br_2\ (g).$$

Tous les gaz sont supposés parfaits.

1. Déterminer la composition du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre à 346 K est égale à $K^\circ = 5{,}46$.

2. Calculer le pourcentage de $COBr_2$ décomposé à cette température.

3. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00 mol de monoxyde de carbone CO (de façon isotherme). Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et conclure quant à l'évolution ultérieure du système.

4. Déterminer la composition du système lorsqu'un nouvel état d'équilibre est observé.

Donnée : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.13 Utilisation de la densité (d'après Agro-Véto) (★★★)

Le fluorure d'hydrogène HF existe sous forme d'un polymère $(\text{HF})_n$ qui se dissocie sous l'action d'une élévation de température en monomère HF. On mesure la densité d'un mélange réactionnel ne contenant initialement que du fluorure d'hydrogène sous forme de polymère. À la pression standard p°, pour des températures élevées, la densité tend vers une valeur limite égale à $0,690$; la valeur maximale de la densité est 4,14. À 298 K et à la pression $p^\circ = 1$ bar, la densité vaut 1,77. Dans le mélange réactionnel se produit l'équilibre d'équation :

$$(\text{HF})_n\ (\text{g}) \quad = \quad n\,\text{HF}\ (\text{g}).$$

Le coefficient α désigne le coefficient de dissociation du polymère $(\text{HF})_n$.

1. Exprimer numériquement la densité d du mélange à l'équilibre en fonction du degré de polymérisation n et du coefficient de dissociation α.

2. Calculer la valeur de n (degré de polymérisation).

3. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° associée à l'équilibre étudié à 298 K.

4. En déduire la valeur de la densité du mélange réactionnel à 298 K sous une pression de 5 bar. Un ordre de grandeur de la densité est accepté pour cette question.

Données : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
1,01 (H) ; 19,0 (F) ; 29,0 (air, masse molaire moyenne). $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.14 Équilibre, réaction totale (d'après concours Agro-Véto) (★★★)

On étudie la réaction :

$$(1) \quad \text{CaCO}_3\ (\text{s}) \quad = \quad \text{CaO}\ (\text{s}) \quad + \quad \text{CO}_2\ (\text{g})$$

à 1093 K, avec une constante d'équilibre $K^\circ = 0,20$. Soit un récipient indéformable de volume $V = 10\ \text{L}$, vidé au préalable de son air, et maintenu à la température constante de 1093 K. On introduit progressivement une quantité de matière n en carbonate de calcium solide et on mesure la pression p à l'intérieur de l'enceinte.

1. Lorsque l'équilibre est établi, calculer la quantité de matière en dioxyde de carbone $n_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$ dans l'enceinte. Les gaz sont supposés parfaits.

2. Nous étudions la situation pour laquelle $n < n_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$. Calculer le quotient de réaction initial lors de l'introduction du carbonate de calcium solide dans l'enceinte. Conclure. Que contient l'enceinte après une éventuelle évolution ?

3. Nous étudions la situation pour laquelle $n > n_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$. Calculer le quotient de réaction initial lors de l'introduction du carbonate de calcium solide dans l'enceinte. Conclure. Que contient l'enceinte après une éventuelle évolution ?

4. Montrer que la courbe $p = f(n)$ est constituée de deux segments de droites dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 0{,}10$ mol.

Donnée : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

1.A ; 2.B ; 3.B ; 4.A ; 5.C ; 6.A ; 7.B ; 8.A ; 9.C ; 10.B ; 11.B ; 12.C ; 13.A ; 14.A.

1.1 Transformations nucléaires

1. La transformation s'écrit :

$$^{7}_{3}\text{Li} \quad + \quad ^{1}_{1}\text{H} \quad = \quad 2\,^{4}_{2}\text{He}.$$

Les particules produites sont les particules α ($^{4}_{2}$He).
2. La transformation s'écrit :

$$^{9}_{4}\text{Be} \quad + \quad ^{4}_{2}\text{He} \quad = \quad ^{12}_{6}\text{C} \quad + \quad ^{1}_{0}\text{n}.$$

Les particules produites sont des noyaux d'atomes de carbone et des neutrons.
3. Les transformations s'écrivent :

$$^{27}_{13}\text{Al} \quad + \quad ^{4}_{2}\text{He} \quad = \quad ^{30}_{14}\text{Si} \quad + \quad ^{1}_{1}\text{H}$$

et :

$$^{27}_{13}\text{Al} \quad + \quad ^{4}_{2}\text{He} \quad = \quad ^{30}_{15}\text{P} \quad + \quad ^{1}_{0}\text{n}.$$

Les particules produites sont d'une part des noyaux d'atomes de silicium et des protons, et d'autre part des noyaux d'atomes de phosphore et des neutrons.

1.2 Constante d'équilibre en phase gaz

1. La constante d'équilibre prend la forme :

$$K_1^\circ = \frac{p_{(\text{HCl})_2}\,p^\circ}{p_{\text{HCl}}^2}$$

2. La pression partielle en constituant i s'exprime par :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

avec n_i la quantité de matière en constituant i. Il vient, en notant $[i]$ la concentration en constituant i :

$$p_i = [i]RT.$$

En utilisant l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{p_{(\text{HCl})_2}\,p^\circ}{p_{\text{HCl}}^2} = \frac{[(\text{HCl})_2]\,p^\circ}{[\text{HCl}]^2 RT}$$

qui permet d'écrire :

$$[(\text{HCl})_2] = \frac{K_1^\circ [\text{HCl}]^2 RT}{p^\circ}$$

avec K_1° fonction de la température T.

1.3 Fluoration du dioxyde d'uranium

1. Nous dressons le tableau d'avancement de la réaction faisant apparaître la variable ξ, avec $n_0 =$ 1,0 mol.

	UO_2 (s)	+	4 HF (g)	=	UF_4 (s)	+	2 H_2O (g)
EI/mol	n_0		n_0		0,0		0,0
EF/mol	$n_0 - \xi$		$n_0 - 4\xi$		ξ		2ξ

L'état final est *a priori* un état d'équilibre, la constante d'équilibre est vérifiée :

$$K^\circ = 6,8.10^4 = \frac{p_{H_2O}^2 (p^\circ)^2}{p_{HF}^4}.$$

Chaque pression partielle p_i est exprimée par :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^g} p$$

Dans cette expression, n_i désigne la quantité de matière en constituant i, n_{tot}^g la quantité de matière totale gazeuse et p la pression totale. Il vient donc :

$$n_{tot}^g = 1,0 - 2\xi \qquad \text{avec :} \qquad p_{H_2O} = \frac{2\xi}{1,0-2\xi} p \quad \text{et} \quad p_{HF} = \frac{1,0-4\xi}{1,0-2\xi} p$$

avec p pression totale (égale à 1 bar). Ainsi :

$$K^\circ = 6,8.10^4 = \frac{4\xi^2 (1,0-2\xi)^2}{(1,0-4\xi)^4}$$

qui est une équation dont la résolution fournit la valeur de l'avancement ξ et par conséquent l'état final d'équilibre du système. Une méthode permet de s'affranchir de la résolution d'une équation du second degré : la valeur élevée de la constante d'équilibre légitime une valeur de l'avancement proche de l'avancement maximal (réaction totale). L'avancement ξ est voisin de 0,25 mol et $1,0 - 2\xi$ est voisin de $0,50$. En injectant ces valeurs dans l'équation, nous calculons :

$$1,0 - 4\xi = 0,03 \quad \text{et donc} \quad \xi = 0,24 \text{ mol.}$$

La valeur $\xi = 0,24$ mol permet d'estimer une nouvelle valeur de $1,0 - 2\xi$. Ces nouvelles valeurs sont introduites dans l'équation de façon à calculer une nouvelle valeur de $1,0 - 4\xi$ et par conséquent une nouvelle valeur de l'avancement. L'opération est poursuivie jusqu'à la convergence : $\xi = 0,24$ mol.

2. La même méthode est utilisée. L'équation obtenue s'écrit toujours :

$$6,8.10^4 = \frac{4\xi^2 (1,0-2\xi)^2}{(1,0-4\xi)^4}$$

dont la résolution fournit toujours $\xi = 0,24$ mol. Cette valeur n'est pas acceptable, car elle conduit à une quantité de matière en dioxyde d'uranium UO_2 négative. L'hypothèse de réalisation d'un équilibre chimique en fin d'évolution n'est par conséquent pas valide : la réaction est une réaction totale aboutissant à la disparition totale de la phase solide UO_2(s). Le tableau d'avancement s'écrit :

	UO_2 (s)	+	4 HF (g)	=	UF_4 (s)	+	2 H_2O (g)
EI/mol	0,10		1,0		0,0		0,0
EF/mol	0,00		0,60		0,10		0,20

1.4 Équilibre en phase gaz, taux de conversion

1. Lorsque la température augmente, le taux de conversion diminue : une augmentation de la température déplace la position de l'équilibre dans le sens de formation des réactifs (dioxyde de soufre et dioxygène).

2. Nous dressons le tableau d'avancement en faisant intervenir la variable taux de conversion ρ :

	2 SO_2 (g)	+	O_2 (g)	=	2 SO_3 (g)
EI/mol	$2n_0$		n_0		0
EF/mol	$2n_0(1-\rho)$		$n_0(1-\rho)$		$2n_0\rho$

et nous exprimons la constante d'équilibre K° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K^\circ = \frac{p_{SO_3}^2 p^\circ}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}$$

avec chaque pression partielle exprimée sous la forme :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^{g}} p.$$

Dans cette expression, n_i désigne la quantité de matière en constituant i, n_{tot}^{g} la quantité de matière totale gazeuse et p la pression totale (1 bar). Il vient donc :

$$K^\circ = \frac{(3-\rho)\rho^2}{(1-\rho)^3}.$$

Application numérique : pour $\theta = 420$ °C, $K^\circ = 7,1.10^4$ et pour $\theta = 550$ °C, $K^\circ = 1,8.10^2$.

1.5 Dissolution d'un solide en solution aqueuse

1. L'équilibre (1) est une combinaison des équilibres (2) et (3) : $(1) = (2) + (3)$. Il vient donc :

$$K_1^\circ = \frac{[[Cd(NH_3)_4]^{2+}][HO^-]^2}{[NH_3]^4} = [Cd^{2+}][HO^-]^2 \times \frac{[[Cd(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} = K_2^\circ K_3^\circ = 10^{-7}$$

2. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée, avec $n_0 = 0{,}01$ mol :

	$Cd(OH)_2$ (s)	+	4 NH_3	=	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	+	2 HO^-
EI/mol	n_0		n		0		0
EF/mol	$0,01 \times n_0$		$n - 4 \times 0,99 \times n_0$		$0,99 \times n_0$		$2 \times 0,99 \times n_0$

et nous exprimons la constante d'équilibre K_1° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K_1^\circ = \frac{[[Cd(NH_3)_4]^{2+}][HO^-]^2}{[NH_3]^4} = \frac{0,99 \times 0,01 \times (2 \times 0,99 \times 0,01)^2 V}{(n - 4 \times 0,99 \times 0,01)^4}$$

qui permet le calcul de n (avec $V = 0{,}1$ L).
Application numérique : $n = 1{,}4$ mol, ce qui est assez élevé.

1.6 Équilibres simultanés

1. Exprimons les deux constantes d'équilibre par :

$$K_1^\circ = 0,950 = \frac{p_{SO_3}}{p^\circ} \qquad \text{et} \qquad K_2^\circ = 400 = \frac{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}{p_{SO_3}^2 p^\circ}.$$

2. La pression partielle en trioxyde de soufre est calculée en utilisant la constante d'équilibre K_1° :

$$p_{SO_3} = 0{,}950 \text{ bar.}$$

Comme $p_{O_2} = \frac{1}{2} p_{SO_2}$ il vient en utilisant la constante d'équilibre K_2° :

$$p_{SO_2} = 8{,}96 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p_{O_2} = 4{,}48 \text{ bar.}$$

3. Réalisons les tableaux d'avancement en notant ξ_1 l'avancement relatif à l'équilibre de décomposition du gypse et ξ_2 l'avancement relatif à l'équilibre de décomposition du trioxyde de soufre. À l'équilibre nous avons :

	$CaSO_4$ (s)	+	SiO_2 (s)	=	$CaSiO_3$ (s)	+	SO_3 (g)
EF	excès		excès		ξ_1		$\xi_1 - 2\xi_2$

et :

	$2\ SO_3$ (g)	=	$2\ SO_2$ (g)	+	O_2 (g)
EF	$\xi_1 - 2\xi_2$		$2\xi_2$		ξ_2

La quantité de matière en trioxyde de soufre est calculée par utilisation de la relation :

$$p_{SO_3} = \frac{n_{SO_3} RT}{V}$$

avec $n_{SO_3} = \xi_1 - 2\xi_2 = 8,17{,}10^{-2}$ mol. La quantité de matière en dioxygène est fournie par la relation :

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V}$$

avec $n_{O_2} = \xi_2 = 0{,}385$ mol. Ces relations permettent d'estimer les avancements :

$$\xi_1 = 0{,}852 \text{ mol} \qquad \text{et} \qquad \xi_2 = 0{,}385 \text{ mol.}$$

En fin de réaction il reste une quantité de matière en $CaSO_4$(s) et SiO_2(s) égale à $1,00 - \xi_1 = 0{,}148$ mol.

1.7 Équilibres simultanés

1. Réalisons les tableaux d'avancement en notant ξ_1 l'avancement relatif à la réaction (1) et ξ_2 l'avancement relatif à la réaction (2), avec $n_1 = 1{,}00$ mol et $n_2 = 3{,}00$ mol :

	CH_4 (g)	+	H_2O (g)	=	CO (g)	+	$3\ H_2$ (g)
EI/mol	n_1		n_2		0		0
EF/mol	$n_1 - \xi_1$		$n_2 - \xi_1 - \xi_2$		$\xi_1 - \xi_2$		$3\xi_1 + \xi_2$

et :

	CO (g)	+	H_2O (g)	=	CO_2 (g)	+	H_2 (g)
EI/mol	0		n_2		0		0
EF/mol	$\xi_1 - \xi_2$		$n_2 - \xi_1 - \xi_2$		ξ_2		$3\xi_1 + \xi_2$

la quantité de matière totale gazeuse vaut $n_{\text{tot}}^{\text{g}} = 4,00 + 2\xi_1$.
2. Les quotients de réaction Q_1 et Q_2 des réactions (1) et (2) sont calculés par :

$$Q_1 = \frac{p_{CO}p_{H_2}^3}{p_{CH_4}p_{H_2O}(p^\circ)^2} = \frac{n_{CO}n_{H_2}^3}{n_{CH_4}n_{H_2O}(n_{CO}+n_{H_2}+n_{CH_4}+n_{H_2O})^2} \times \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2$$
$$= \frac{(\xi_1-\xi_2)(3\xi_1+\xi_2)^3}{(1-\xi_1)(3-\xi_1-\xi_2)(4,00+2\xi_1)^2}\left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2$$

et :

$$Q_2 = \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO}p_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2}n_{H_2}}{n_{CO}n_{H_2O}} = \frac{\xi_2(3\xi_1+\xi_2)}{(\xi_1-\xi_2)(3,00-\xi_1-\xi_2}.$$

Applications numériques : $Q_1 = 254$ et $Q_2 = 0,830$. Dans les deux cas le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, les réactions évoluent dans le sens de formation des produits (sens $\rightarrow$).

1.8 Efficacité d'une extraction liquide-liquide

1. Lorsque l'équilibre est réalisé :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[S]_{\text{org}}}{[S]_{\text{aq}}} = \frac{\dfrac{N}{V_{\text{org}}}}{\dfrac{N_0-N}{V_{\text{aq}}}}$$

qui permet d'isoler N :

$$N\left(\frac{1}{V_{\text{org}}} + \frac{K_{\text{ex}}}{V_{\text{aq}}}\right) = \frac{K_{\text{ex}}N_0}{V_{\text{aq}}} \qquad \text{d'où :} \qquad N = \frac{N_0}{1+\dfrac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}K_{\text{ex}}}}$$

qui est bien de la forme $N = N_0/(1+\alpha)$ avec :

$$\alpha = \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}K_{\text{ex}}}.$$

Application numérique : $N/N_0 = 0,99$ et $K_{\text{ex}} = 1,0.10^{-5}$, il vient $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 9,9.10^6$. Le volume de phase organique nécessaire est colossal par rapport au volume de phase aqueuse. Cette extraction n'est pas réalisable en pratique.
2. Le thiocyanate alcalin est extrait de la phase aqueuse et passe en phase organique sous forme $M(\text{SCN})$ ou bien sous forme $L_nM(\text{SCN})$. Ainsi :

$$N' = N + [L_nM(\text{SCN})]_{\text{org}}V_{\text{org}}$$

Comme :

$$K_f = \frac{[L_nM(\text{SCN})]_{\text{org}}}{[M(\text{SCN})]_{\text{org}}[L]_{\text{org}}^n}$$

il vient :

$$[L_nM(\mathrm{SCN})]_{\mathrm{org}}V_{\mathrm{org}} = K_f[M(\mathrm{SCN})]_{\mathrm{org}}[L]^n_{\mathrm{org}}V_{\mathrm{org}} = K_fN[L]^n_{\mathrm{org}}$$

et :

$$N' = N + K_fN[L]^n_{\mathrm{org}} = N(1+K_f[L]^n_{\mathrm{org}}) = \frac{N_0(1+K_f[L]^n_{\mathrm{org}})}{1+\alpha}.$$

Application numérique : $N'/N_0 = 0,99$, $\alpha = 1/K_{\mathrm{ex}} = 10^5$. Il vient $[L]_{\mathrm{org}} = 3{,}1.10^{-4}$ mol·L^{-1}. Cette concentration est tout à fait réalisable en pratique, rendant de ce fait l'extraction possible.

3. En utilisant les notations de l'exercice :

$$K'_{\mathrm{ex}} = \frac{\dfrac{N'}{V_{\mathrm{org}}}}{\dfrac{N_0-N'}{V_{\mathrm{aq}}}} \qquad \text{avec toujours :} \qquad K_{\mathrm{ex}} = \frac{\dfrac{N}{V_{\mathrm{org}}}}{\dfrac{N_0-N'}{V_{\mathrm{aq}}}}.$$

Il vient donc :

$$\frac{K'_{\mathrm{ex}}}{K_{\mathrm{ex}}} = \frac{N'}{N} = 1+K_f[L]^n_{\mathrm{org}} \qquad \text{et donc :} \qquad K'_{\mathrm{ex}} = K_{\mathrm{ex}}(1+K_f[L]^n_{\mathrm{org}}).$$

1.9 Constante d'équilibre et quotient de réaction

1. La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{p_{\mathrm{CO}}p^3_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{CH_4}}p_{\mathrm{H_2O}}(p^\circ)^2}$$

avec les pressions partielles à l'équilibre.

2. Le quotient de réaction Q prend une forme analogue à la constante d'équilibre, mais ne fait pas intervenir les pressions à l'équilibre (il fait intervenir les pressions instantanées, lors du calcul du quotient de réaction). En exprimant chaque pression instantanée sous la forme :

$$p_i = \frac{n_i}{n^{\mathrm{g}}_{\mathrm{tot}}}p \qquad \text{il vient :} \qquad Q = \frac{n_{\mathrm{CO}}n^3_{\mathrm{H_2}}}{n_{\mathrm{CH_4}}n_{\mathrm{H_2O}}(n_{\mathrm{CO}}+n_{\mathrm{H_2}}+n_{\mathrm{CH_4}}+n_{\mathrm{H_2O}})^2} \times \left(\frac{p_{\mathrm{tot}}}{p^\circ}\right)^2.$$

Application numérique : dans l'état initial $Q = 1,56$.

3. Le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique car $Q \neq K^\circ$.

4. Comme $Q < K^\circ$, l'évolution a lieu dans le sens de formation des produits (sens $\rightarrow$).

5. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée, avec $n_0 = 10$ mol :

	CH_4	+	H_2O	=	CO	+	3 H_2
EI/mol	n_0		n_0		0		0
EF/mol	$n_0-\xi$		$n_0-\xi$		ξ		3ξ

et nous exprimons la constante d'équilibre K° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K^\circ = \frac{p_{\mathrm{O}}p^3_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{CH_4}}p_{\mathrm{H_2O}}(p^\circ)^2} = \frac{27\xi^4}{(10-\xi)^2(20+20\xi)^2} \times \left(\frac{p_{\mathrm{tot}}}{p^\circ}\right)^2.$$

Cette équation du second degré conduit à la solution $\xi = 3{,}6$ mol. La composition à l'équilibre est donc : 6,4 mol de méthane et d'eau, 3,6 mol de monoxyde de carbone et 10,8 mol de dihydrogène.

6. Après ajout de monoxyde de carbone, nous calculons le quotient de réaction (juste après l'ajout) :

$$Q = \frac{n_{CO}n_{H_2}^3}{n_{CH_4}n_{H_2O}(n_{CO}+n_{H_2}+n_{CH_4}+n_{H_2O})^2} \times \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^2$$

avec $n_{CO} = 4{,}6$ mol (les autres quantités de matière restent inchangées par rapport à l'état d'équilibre obtenu à la question précédente). Nous calculons ainsi $Q = 17,8$, qui est supérieur à la constante d'équilibre. L'évolution a lieu dans le sens de formation des réactifs (sens $\leftarrow$).

1.10 Dimérisation du perchlorure de fer

1. La constante d'équilibre s'écrit en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de $p^\circ = 1$ bar :

$$K^\circ(T_1) = \frac{p_{Fe_2Cl_6}p^\circ}{p_{FeCl_3}^2}$$

2. Le quotient de réaction Q s'exprime par :

$$Q = \frac{n_{Fe_2Cl_6}n_{tot}}{n_{FeCl_3}^2}\left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^2$$

La valeur initiale Q_0 du quotient de réaction est donnée par :

$$Q_0 = 2\left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right) = 1.$$

3. Le système n'est pas initialement à l'équilibre car $Q_0 \neq K^\circ(T_1)$. Comme $Q_0 < K^\circ(T_1)$, le sens d'évolution est le sens de formation du produit (sens $\rightarrow$).
4. Nous dressons le tableau d'avancement de la réaction faisant apparaître la variable ξ.

	$2\,FeCl_3$ (g)	=	Fe_2C_6 (g)
EI/mol	n		0
EF/mol	$n-2\xi$		ξ

L'état final est un état d'équilibre, la constante d'équilibre est vérifiée :

$$K^\circ(T_1) = 20,8 = \frac{\xi(n-\xi)}{(n-2\xi)^2}\left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^2 \qquad \text{il vient alors :} \quad K^\circ(T_1) = 20,8 = \frac{\xi}{n}\,\frac{1-\dfrac{\xi}{n}}{2\left(1-2\dfrac{\xi}{n}\right)^2}$$

qui permet le calcul de ξ/n.
Application numérique : $\xi/n = 0,462$ (seule solution acceptable).

1.11 Réaction en solution aqueuse

1. L'équilibre (1) étudié (réaction entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure) est une combinaison des bilans (2) et (3) : le bilan (1) correspond à la différence des bilans : (2) – (3). Ainsi :

$$K_1^\circ = \frac{[CH_3COO^-][HF]}{[CH_3COOH][F^-]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[HF]}{[H_3O^+]F^-]} = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 10^{-1,6}.$$

2. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée (tableau en avancement volumique ou en concentration, V désigne le volume de la solution) :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
EI/mol.L^{-1}	c_1		c_2		0		0
EF/mol.L^{-1}	$c_1 - \xi/V$		$c_2 - \xi/V$		ξ/V		ξ/V

et nous exprimons la constante d'équilibre K° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K_1^\circ = \frac{(\xi/V)^2}{(c_1 - \xi/V)(c_2 - \xi/V)}$$

avec $c_1 = 0{,}10$ mol·L^{-1} et $c_2 = 0{,}05$ mol·L^{-1}. Cette équation permet le calcul de l'avancement volumique : $\xi/V = 9{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}.
L'état final d'équilibre est donc décrit par les concentrations : $[CH_3COO^-] = [HF] = 9{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}, $[CH_3COOH] = 9{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[F^-] = 4{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
3. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée (tableau en avancement volumique ou en concentration, V désigne le volume de la solution) :

	$Ca(OH)_2$ (s)	=	Ca^{2+}	+	2 HO^-
EI/mol.L^{-1}	excès		0		0
EF/mol.L^{-1}	excès		ξ/V		$2\xi/V$

et nous exprimons la constante d'équilibre K_4° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K_4^\circ = 4(\xi/V)^3.$$

Cette équation permet le calcul de l'avancement volumique : $\xi/V = 1{,}16.10^{-2} \approx 1{,}2.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
L'état final d'équilibre est donc décrit par les concentrations : $[Ca^{2+}] = 1{,}2.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[HO^-] = 2 \times 1{,}16.10^{-2} \approx 2{,}3.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
4. La réaction (5) mise en jeu dans la carbonatation du béton s'écrit :

$$(5) \qquad Ca(OH)_2(s) \quad + \quad H_2CO_3(aq) \quad = \quad CaCO_3(s) \quad + \quad 2\,H_2O$$

La réaction (5) est une combinaison des réactions (4) et (6) à (9) : $(5) = (4) + (7) + (8) - (6) - 2 \times (9)$.
Il vient donc :

$$\begin{aligned} K_5^\circ &= \frac{1}{[H_2CO_3]} \\ &= [Ca^{2+}][HO^-]^2 . \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} . \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} . \frac{1}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} . \left(\frac{1}{[H_3O^+][HO^-]}\right)^2 \\ &= \frac{K_4^\circ K_7^\circ K_8^\circ}{K_6^\circ (K_9^\circ)^2}. \end{aligned}$$

Application numérique : $K_5^\circ = 10^{14{,}5}$.

1.12 Utilisation du quotient de réaction

1. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée, avec $n_0 = 0{,}500$ mol :

	$COBr_2$ (g)	=	CO (g)	+	Br_2 (g)
EI/mol	n_0		0		0
EF/mol	$n_0 - \xi$		ξ		ξ

et nous exprimons la constante d'équilibre K° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K^\circ = \frac{p_{CO}p_{Br_2}}{p_{COBr_2}p^\circ}$$

avec chaque pression partielle exprimée sous la forme :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{tot}^{g}}p.$$

Dans cette expression, n_i désigne la quantité de matière en constituant i, n_{tot}^{g} la quantité de matière totale gazeuse et p la pression totale. Il vient donc :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{\xi^2}{0,500+\xi)(0,500-\xi)}\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{\xi^2}{(0,500+\xi)(0,500-\xi)}\left(\frac{0,500+\xi}{Vp^\circ}\right)RT \\ &= \frac{\xi^2}{(0,500-\xi)}\left(\frac{RT}{Vp^\circ}\right) \end{aligned}$$

Cette équation du second degré conduit à la solution $\xi = 0{,}285$ mol. La composition à l'équilibre est donc : 0,285 mol de monoxyde de carbone et de dibrome, et 0,215 mol de $COBr_2$.

2. Le pourcentage de $COBr_2$ décomposé à cette température est égal à :

$$\frac{0,285}{0,500} \times 100 = 57\%.$$

3. Le quotient de réaction juste après l'ajout s'écrit :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\xi(\xi+2)}{(2,500+\xi)(0,500-\xi)}\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{\xi(\xi+2)}{(2,500+\xi)(0,500-\xi)}(\frac{2,500+\xi}{Vp^\circ})RT \\ &= \frac{\xi(\xi+2)}{(0,500-\xi)}(\frac{RT}{Vp^\circ}) \end{aligned}$$

Application numérique : $Q = 43,2 > K^\circ$.

Le système évolue dans le sens de formation des réactifs (sens $\leftarrow$).

4. Lorsqu'un nouvel état d'équilibre est observé, la constante d'équilibre est à nouveau vérifiée, et l'avancement ξ' de la réaction vérifie alors l'équation :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{\xi'(\xi'+2)}{(2,500+\xi')(0,500-\xi')}\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{\xi'(\xi'+2)}{(2,500+\xi')(0,500-\xi')}\left(\frac{2,500+\xi'}{Vp^\circ}\right)RT \\ &= \frac{\xi'(\xi'+2)}{(0,500-\xi')}\left(\frac{RT}{Vp^\circ}\right) \end{aligned}$$

Cette équation du second degré conduit à la solution $\xi' = 0{,}077$ mol. La composition à l'équilibre est donc : 2,1 mol de monoxyde de carbone, 0,077 mol de dibrome, et 0,423 mol de $COBr_2$.

1.13 Utilisation de la densité

1. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée :

	$(HF)_n$ (g)	=	n HF (g)
EI/mol	a		0
EF/mol	$a(1-\alpha)$		$n\alpha a$

et nous exprimons la masse molaire moyenne M du mélange gazeux à l'équilibre, en remarquant pour les masses molaires que $M((\mathrm{HF})_n) = nM(\mathrm{HF})$:

$$M = \frac{a(1-\alpha)M((\mathrm{HF})_n) + n\alpha a M(\mathrm{HF})}{a(1-\alpha+\alpha n)} = \frac{nM(\mathrm{HF})}{1-\alpha+\alpha n}.$$

La densité d est donnée par :

$$d = \frac{n}{1-\alpha+\alpha n} \times \frac{M(\mathrm{HF})}{M(\mathrm{air})} = \frac{n}{1-\alpha+\alpha n} \times d_{\mathrm{min}}$$

avec $d_{\mathrm{min}} = 0,69$ (la densité minimale correspond à la situation du polymère entièrement dissocié sous forme de HF pur, soit $\alpha = 1$).

2. La valeur maximale de la densité correspond à $\alpha = 0$: tous les gaz sont sous forme de polymère $(\mathrm{HF})_n$:

$$d_{\mathrm{max}} = nd_{\mathrm{min}}$$

et $n = 6$.

3. L'équilibre étudié s'écrit :

$$(\mathrm{HF})_6(\mathrm{g}) \quad = \quad 6\,\mathrm{HF}(\mathrm{g})$$

et la constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{p_{\mathrm{HF}}^6}{p_{(\mathrm{HF})_6}(p^\circ)^5}$$

avec :

$$p_{\mathrm{HF}} = \frac{6\alpha a}{a(1+5\alpha)}p \quad \text{et} \quad p_{(\mathrm{HF})_6} = \frac{a(1-\alpha)}{a(1+5\alpha)}p.$$

Ainsi :

$$K^\circ = \frac{6^6\alpha^6}{(1-\alpha)(1+5\alpha)^5}\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^5.$$

Pour $p = 1$ bar, la densité s'exprime par :

$$d = \frac{6d_{\mathrm{min}}}{1+5\alpha}$$

qui permet de calculer $\alpha = 0,268$ et $K^\circ = 0,337$.

4. Le coefficient de dissociation α' vérifie l'équation :

$$K^\circ = \frac{6^6\alpha'^6}{(1-\alpha')(1+5\alpha')^5}\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^5.$$

En supposant $5\alpha' \ll 1$ et $\alpha' \ll 1$, il vient :

$$K^\circ \approx 6^6\alpha'^6\left(\frac{p}{p^\circ}\right)^5$$

qui permet de calculer $\alpha' = 3,64.10^{-2}$ (nous vérifions que les hypothèses formulées sont globalement acceptables). Nous calculons alors :

$$d' = \frac{6d_{\mathrm{min}}}{1+5\alpha}$$

qui est de l'ordre de $3,5$.

1.14 Équilibre, réaction totale

1. Lorsque l'équilibre est établi, la constante d'équilibre est vérifiée et la pression en dioxyde de carbone à l'équilibre est donnée par $p_{CO_2}^{eq} = 0{,}20$ bar. La relation :

$$p_{CO_2}^{eq} = \frac{n_{CO_2}^{eq} RT}{V}$$

permet de calculer la quantité de matière en dioxyde de carbone $n_{CO_2}^{eq}$ dans l'enceinte.

Application numérique : $n_{CO_2}^{eq} = 2{,}2.10^{-2}$ mol.

2. Nous étudions la situation pour laquelle $n < n_{CO_2}^{eq}$. Le quotient de réaction initial lors de l'introduction du carbonate de calcium solide dans l'enceinte est égal à zéro, il est inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue naturellement dans le sens de formation des produits (sens $\rightarrow$). Comme la quantité de matière introduite n'est pas suffisante pour que l'équilibre puisse s'établir, la réaction est une réaction totale. Le système contient en fin d'évolution n mol d'oxyde de calcium CaO et n mol de dioxyde de carbone gazeux. Il n'y a pas de $CaCO_3$(s).

3. Nous étudions la situation pour laquelle $n > n_{CO_2}^{eq}$. Le quotient de réaction initial lors de l'introduction du carbonate de calcium solide dans l'enceinte est égal à zéro, il est inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue naturellement dans le sens de formation des produits (sens $\rightarrow$). Comme la quantité de matière introduite est suffisante pour que l'équilibre puisse s'établir, la réaction aboutit à un équilibre chimique. Le système en fin d'évolution contient $n_{CO_2}^{eq}$ mol de dioxyde de carbone gazeux, $n_{CO_2}^{eq}$ mol d'oxyde de calcium CaO et $n - n_{CO_2}^{eq}$ mol de carbonate de calcium $CaCO_3$.

4. Lorsque $n < n_{CO_2}^{eq}$, la pression dans l'enceinte s'écrit :

$$p = \frac{nRT}{V} = f(n)$$

qui est une droite croissante. Lorsque $n > n_{CO_2}^{eq}$, la pression dans l'enceinte s'écrit :

$$p = p_{CO_2}^{eq} = \frac{n_{CO_2}^{eq} RT}{V}$$

qui est une droite horizontale.

Classification périodique des éléments



La classification périodique des éléments est l'objet le plus œcuménique de la chimie : du laboratoire de chimie la plus théorique à la plus appliquée, elle semble être un point de référence. Existant depuis deux siècles, elle n'a eu de cesse d'être complétée et perfectionnée mais jamais elle n'a été remise en cause, et surtout pas par l'avènement de la chimie quantique qui a précisément justifié sa forme actuelle. Historiquement attribuée à Dimitri Ivanovitch MENDELEIEV, elle témoigne des ressemblances chimiques entre éléments, à intervalle périodique de numéros atomiques. La classe de seconde a vu l'introduction de la structure de l'atome et la répartition des électrons en différentes couches, ainsi qu'une présentation de la structure actuelle de la classification périodique. La notion d'électronégativité a été évoquée en terminale, en lien avec la position d'un élément dans la classification périodique. Le but est ici d'approfondir ces notions et de mettre en évidence les principales propriétés chimiques des éléments en fonction de leur localisation dans la classification périodique.

La réactivité chimique d'un élément est liée au comportement de certains de ses électrons, aussi nous présenterons une introduction à la chimie quantique qui gouverne le comportement des électrons dans l'atome. Cette présentation s'appuie sur la dualité onde-corpuscule rencontrée en terminale. Nous étudierons la structure de la classification périodique à la lumière des principaux résultats de chimie quantique. L'évolution de plusieurs paramètres atomiques au sein de cette classification (énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité...) sera mise en évidence. Certaines familles retiendront notre attention : les principales caractéristiques physico-chimiques des halogènes, métaux alcalins, métaux alcalino-terreux et métaux de transition seront évoquées.

1 Structure de l'atome

1.1 Protons, neutrons et électrons

Premières expériences de caractérisation de l'atome : l'électron

L'une des premières expériences visant à identifier les sous-structures de l'atome fut réalisée par J.J. THOMSON en 1897. THOMSON découvrit que lorsqu'on appliquait une importante différence de potentiel entre deux électrodes scellées aux extrémités d'un tube en verre dans lequel règne un vide partiel, une décharge électrique (courant lumineux) était émise par la cathode (électrode négative). Ce rayon provenant de l'électrode négative était dévié (repoussé) par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur (figure 2.1). THOMSON émit l'hypothèse

que ce rayon était composé de particules négatives appelées aujourd'hui **électrons**, et portant une charge électrique $q = -e$.

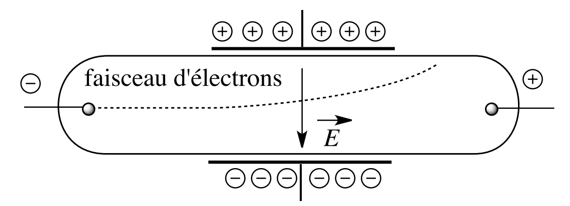


FIGURE 2.1 – Expérience de THOMSON

Une expérience a permis de mesurer le rapport e/m de l'électron (avec e la charge électrique et m la masse), en étudiant la trajectoire du faisceau dans un tube où est appliqué à la fois un champ électrique et un champ magnétique. Le champ magnétique peut être engendré perpendiculairement à la trajectoire des électrons par deux bobines de HELMHOLTZ placées de part et d'autre du tube (figure 2.2).

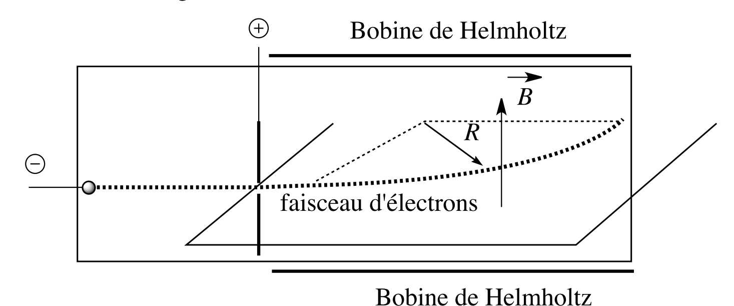


FIGURE 2.2 – Mesure du rapport e/m de l'électron

Sous l'effet de la force magnétique :

$$\vec{f} = -e\vec{v} \wedge \vec{B}$$

la trajectoire initialement rectiligne du faisceau d'électrons accéléré sous une tension U à la vitesse v se déforme en cercle de rayon R avec :

$$v = \frac{e}{m} RB \qquad \text{et} \qquad eU = \frac{1}{2} mv^2.$$



$\vec{v} \wedge \vec{B}$ désigne une opération, appelée produit vectoriel, qui construit un vecteur à partir de deux vecteurs, avec $\left\| \vec{v} \wedge \vec{B} \right\| = \| \vec{v} \| . \left\| \vec{B} \right\| \sin\theta$ avec θ l'angle entre les vecteurs $\vec{v}$ et $\vec{B}$. Le vecteur $\vec{v} \wedge \vec{B}$ est orthogonal à la fois à $\vec{v}$ et à $\vec{B}$, et de direction telle que $\left(\vec{v}, \vec{B}, \vec{v} \wedge \vec{B} \right)$ soit un trièdre direct.

Ainsi :

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{R^2B^2}$$

et une mesure expérimentale de R permit à THOMSON la proposition numérique :

$$\frac{e}{m} = 1{,}76.10^{-8}\ \mathrm{C{\cdot}g^{-1}}$$

où e désigne la charge électrique d'un électron (en valeur absolue) en coulomb et m la masse d'une électron en gramme.

R.A. MILLIKAN mit au point en 1909 une expérience astucieuse permettant la mesure de la charge e (et non plus celle du rapport $\frac{e}{m}$). Il observa la chute libre de goutelettes d'huile dans un dispositif constitué par deux plaques chargées électriquement, l'une positivement (plaque supérieure) et l'autre négativement (plaque inférieure). Des rayons X ionisent les molécules présentes dans l'air situé entre les plaques et les électrons éjectés sont captés par les goutelettes tombant sous l'effet de la gravité (voir figure 2.3). Les gouttelettes d'huile sont chargées négativement car elles ont capté un ou plusieurs électrons. Elles sont alors attirées par la plaque supérieure chargée positivement. La vitesse de chute s'en trouve affectée et une modélisation du problème permet, à partir de la vitesse de chute, une estimation de la charge e. On mesure ainsi $e = 1{,}6.10^{-19}$ C (l'électron porte la charge $-1{,}6.10^{-19}$ C). À partir du rapport $\frac{e}{m}$, il est alors possible d'estimer la masse de l'électron : $m = 9{,}11.10^{-28}$ g.

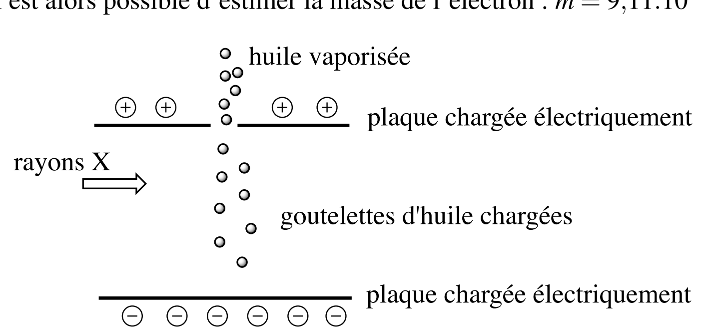


FIGURE 2.3 – Expérience de MILLIKAN

Premières expériences de caractérisation de l'atome : protons et neutrons

Les atomes sont neutres électriquement, et l'existence d'électrons chargés négativement dans toute matière implique la présence de particules chargées positivement. E. RUTHERFORD eut l'idée d'envoyer des particules (particules α) produites par une source radioactive sur une feuille d'or extrêmement mince. Il constata que la majorité des particules traversaient la feuille, mais que certaines se trouvaient déviées de façon importante. RUTHERFORD interpréta l'expérience en imaginant l'atome comme une volume essentiellement vide, l'ensemble des charges positives et toute la masse étant concentrées dans un petit volume situé au centre de l'atome et appelé **noyau**. En comptant le nombre de particules déviées dans les différentes directions, RUTHERFORD estima le diamètre d'un noyau 100000 fois plus petit que

celui d'un atome. Il découvrit par la suite que la charge positive présente dans l'atome était due à des particules qu'il nomma **protons** . Ces particules ont une charge positive égale en valeur absolue à celle d'un électron. La masse du proton est quasiment la même que celle d'un atome d'hydrogène, mais 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Différentes expériences ont montré que la masse du noyau ne peut pas être attribuée aux seuls protons. C'est en 1932 que J. CHADWICK mit en évidence le **neutron**. Le neutron possède une masse légèrement supérieure à celle du proton et ne possède pas de charge électrique. Les caractéristiques des particules subatomiques sont ainsi résumées :

Particule	masse / kg	charge / C
Électron	$9,1094.10^{-31}$	$-1,602.10^{-19}$
Proton	$1,6726.10^{-27}$	$1,602.10^{-19}$
Neutron	$1,6749.10^{-27}$	0

Composition du noyau ; notion d'élément chimique

L'atome est ainsi constitué d'un **noyau** (association de **protons** et de **neutrons**) autour duquel se trouvent les **électrons**. L'interaction qui assure la cohésion de l'atome est d'origine électromagnétique : attraction entre les électrons (chargés négativement, en mouvement autour du noyau) et les protons (chargés positivement, situés dans le noyau de l'atome).

Définition

Le **numéro atomique** (noté Z) correspond au nombre de protons situés dans le noyau de l'atome. Le **nombre de masse** (noté A) est pour sa part le nombre total de **nucléons** (protons + neutrons) présents dans le noyau.

Ainsi, un atome de numéro atomique Z et de nombre de masse A contient Z protons et $A-Z$ neutrons au sein de son noyau. Afin d'assurer la neutralité de l'atome, Z électrons sont liés au noyau. La structure de l'atome X est résumée sous la forme suivante :

$$^{A}_{Z}X$$

Considérons l'atome d'hélium noté $^{4}_{2}\mathrm{He}$, son noyau contient deux protons et deux neutrons. L'atome étant un édifice neutre, l'atome d'hélium contient deux électrons. L'ion He^{+} est un atome d'hélium ayant perdu un électron, le noyau est toujours composé de deux protons et de deux neutrons mais il ne possède plus qu'un seul électron. Pour sa part l'atome de carbone noté $^{12}_{6}\mathrm{C}$ possède un noyau constitué de six protons et de six neutrons. L'atome de carbone contient six électrons. La donnée du numéro atomique caractérise un **élément chimique**.

Prenez garde à utiliser un vocabulaire précis, en ne confondant pas un élement chimique avec une espèce ou une entité chimique. En effet, nous réserverons le terme d'**entité chimique** pour désigner tout atome, ion, molécule, radical, *etc.* bien défini chimiquement ou isotopiquement (voir ci-après) et pouvant être identifié individuellement. Le terme **espèce chimique** désigne un ensemble d'entités moléculaires, ioniques ou atomiques identiques, et identifiables par une formule chimique.

1.2 Existence d'isotopes, masse atomique

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z. Des noyaux de même numéro atomique Z et de nombres de masse A différents existent : ils sont qualifiés d'**isotopes**. Considérons à titre d'exemple les noyaux notés $^{3}_{1}H$, $^{2}_{1}H$ et $^{1}_{1}H$. Ils constituent trois **isotopes** de l'élément hydrogène : on parle de tritium et de deutérium pour les deux premiers mais il est exceptionnel d'utiliser des noms différents pour désigner les divers isotopes. Ces trois isotopes comportent respectivement deux, un et zéro neutrons. De façon similaire, les noyaux notés $^{14}_{6}C$, $^{13}_{6}C$ et $^{12}_{6}C$ sont trois isotopes du carbone (le plus abondant à l'état naturel est le carbone $^{12}_{6}C$).

Des isotopes peuvent se révéler de **stabilités différentes**. Ainsi le carbone 12 ($^{12}_{6}C$) est stable alors que le carbone 14 ($^{14}_{6}C$) subit une décomposition radioactive selon l'équation :

$$^{14}_{6}C \quad = \quad ^{14}_{7}N \quad + \quad \text{électron} \qquad \text{(en libérant de l'énergie).}$$

Cette réaction est à la base d'une méthode de datation développée au chapitre 4 (*Cinétique chimique*). Des isotopes peuvent se révéler d'**abondances différentes**. L'**abondance isotopique** (exprimée en pourcentage) indique la teneur d'un échantillon donné d'un même élément chimique en chacun de ses isotopes constatés. Les pourcentages des isotopes d'un élément particulier tels qu'ils sont constatés à l'état naturel sur la Terre constituent les **abondances naturelles**, dont les valeurs sont liées à l'histoire de la formation de la Terre. Pour les éléments légers (de numéro atomique inférieur à 20), un isotope est très souvent majoritaire (par exemple $^{12}_{6}C$ pour le carbone, à hauteur de 98,9 %, ou $^{1}_{1}H$ pour l'hydrogène, à hauteur de 99,985 %). Ceci n'est plus vrai à numéro atomique Z élevé (par exemple le brome ne contient l'isotope majoritaire $^{79}_{35}Br$ qu'à hauteur de 50,6 %). Les isotopes d'un même élément diffèrent par leur masse.

La masse des atomes étant très faible, on préfère souvent utiliser une échelle de masses adaptée. La référence de cette échelle relative est l'atome $^{12}_{6}C$ pour lequel la **masse atomique** vaut 12 uma (unité de masse atomique avec 1 uma = $1{,}661.10^{-27}$ kg). Toutes les masses atomiques sont ensuite définies par rapport à cette valeur.



L'atome de carbone $^{12}_{6}C$ possède une masse atomique entière (l'unité de masse atomique est définie comme 1/12 de sa masse). On ne sera pas surpris de rencontrer des masses atomiques non entières pour d'autres atomes. En effet, la masse d'un ensemble de nucléons assemblés dans un noyau n'est pas égale à la somme des masses des nucléons isolés (existence d'un défaut de masse dont la description sort du cadre étudié ici).

Pour un élément naturellement présent sous forme d'un mélange d'isotopes, la masse atomique est la moyenne pondérée des masses de chaque isotope, chacune de celles-ci étant multipliée par son abondance naturelle. Ainsi, pour le chlore constitué par un mélange d'atomes $^{35}_{17}Cl$ (abondance naturelle égale à 75,77, masse atomique égale à 34,9689 uma) et d'atomes $^{37}_{17}Cl$ (abondance naturelle égale à 24,23, masse atomique égale à 36,9659 uma) , la masse atomique est calculée par :

$$m\,(\text{Cl}) = 34,97 \times \frac{75,77}{100} + 36,97 \times \frac{24,23}{100} = 35,45 \text{ uma.}$$

Les masses isotopiques et les abondances naturelles peuvent être mesurées par **spectrométrie de masse**.



La spectrométrie de masse est une technique qui obtient des informations sur la masse et la charge de particules chargées en analysant leur trajectoire en présence de champ électrique et de champ magnétique. L'exposé détaillé de cette technique dépasse le cadre de ce cours.

Exercice résolu

Isotopes du carbone

On indique pour le carbone naturel une masse atomique égale à 12,011 uma. Sachant que le carbone naturel est en première approximation un mélange des isotopes ${}^{13}_{6}\mathrm{C}$ et ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$, et que la masse atomique de l'isotope ${}^{13}_{6}\mathrm{C}$ est égale à 13,00 uma, retrouver l'abondance isotopique naturelle des isotopes ${}^{13}_{6}\mathrm{C}$ et ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$.

Réponse :

La masse atomique du carbone naturel est calculée par :

$$m(\mathrm{C}) = 12,00 \times \frac{x}{100} + 13,00 \times \frac{100-x}{100} = 12,011 \text{ uma}$$

avec x l'abondance naturelle du carbone ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$. Il vient :

$$x = \frac{13,00 - 12,011}{0,13 - 0,12}$$

Application numérique : $x = 98,9$.

Le remplacement d'un atome par un isotope est une technique d'étude intéressante. Cette opération permet en général le marquage d'un atome : le remplacement n'affecte pas (ou peu) la réactivité chimique, mais permet de suivre sans ambiguité le devenir de l'atome. Un exemple est fourni en médecine nucléaire par la TEP (tomographie par émission de positons) ou *PET-scan*. La technique consiste à utiliser une molécule marquée avec un isotope radioactif. On utilise principalement le fluorodesoxyglucose marqué au fluor 18 (figure 2.4). Le fluor 18 est un atome qui se désintègre (radioactivité) en emettant un positon selon le bilan :

$${}^{18}_{9}\mathrm{F} \quad = \quad {}^{18}_{8}\mathrm{O} \; + \; {}^{0}_{1}\mathrm{e} \; + \; {}^{0}_{0}\nu_e.$$

FIGURE 2.4 – Structure du fluorodesoxyglucose marqué au fluor 18

Le fluorodesoxyglucose est injecté au patient. Un tissu organique anormal (tumeur cancéreuse) consomme plus de glucose qu'un tissu sain et concentre donc la radioactivité. Le repérage de zones concentrées de radioactivité permet la localisation des tissus malins.

1.3 Taille d'un atome ou d'un ion

On ne peut pas connaître avec exactitude le rayon d'un atome car on ne peut pas déterminer avec certitude la dimension du nuage électronique. On peut cependant mesurer la distance qui sépare les noyaux des atomes d'une molécule donnée, ou la distance qui sépare les noyaux de deux atomes voisins d'un échantillon métallique solide (utilisation d'expérience de diffraction de rayons X).

Ainsi, la distance entre deux atomes de cuivre est égale à 256 pm dans Cu(s) : on définira le rayon du cuivre (dit **rayon métallique**) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de cuivre (128 pm).

La distance entre deux atomes de chlore dans la molécule de dichlore vaut 198 pm : on définira le rayon du chlore (dit **rayon covalent** car les atomes sont liés par liaison covalente) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de chlore (99 pm). Nous admettrons que l'ordre de grandeur des rayons déterminés est compris entre 40 et 300 pm.

Le **rayon ionique** d'un élément est sa contribution à la distance entre deux ions voisins d'un solide ionique (solide constitué par une association de cations et d'anions). Ainsi la distance entre les noyaux d'un cation et d'un anion voisins est égale à la somme des deux rayons ioniques. À titre d'exemple, la distance séparant les noyaux des ions Mg^{2+} et O^{2-} dans MgO(s) est égale à 205 pm, cette distance est égale à la somme des rayons ioniques $r(\mathrm{Mg}^{2+}) + r(\mathrm{O}^{2-})$. Le rayon ionique relatif à un élément chimique peut être comparé au rayon de l'atome relatif au même élément (rayon covalent ou métallique selon la mesure réalisée). Le rayon d'un cation est plus petit que le rayon de l'atome, tandis que le rayon d'un anion est plus grand que le rayon de l'atome.

1.4 L'avènement de la chimie quantique : contexte historique

La **chimie quantique** voit son acte de naissance signé au début du vingtième siècle avec la découverte de la structure de l'atome, conséquence d'observations expérimentales inexplicables dans le cadre théorique de l'époque. Le contexte scientifique est pourtant un contexte de plénitude : la certitude fréquemment rencontrée chez les savants de l'époque d'un savoir quasi complet des phénomènes physiques et chimiques. En effet, les équations de MAXWELL régissent l'électromagnétisme et la propagation des ondes électromagnétiques. La thermodynamique gouverne pour sa part les transferts de chaleur et de travail. Le principe de FERMAT indique le trajet suivi par la lumière et les équations de NEWTON fournissent une explication satisfaisante des phénomènes mécaniques (d'excellents résultats sont apportés notamment en terme de prédiction de trajectoires de comètes et autres objets célestes.) Quelques phénomènes, pudiquement (ou hypocritement) considérés comme marginaux ne sont pourtant pas expliqués, en particulier le comportement du rayonnement du corps noir dans le domaine ultra-violet (*catastrophe ultra-violette*). Cette observation sera à l'origine d'un nouveau courant de pensée, d'une physique et d'une chimie nouvelle et puissante : la **chimie quantique**.

Son avènement se révèle douloureux, soumis à de multiples controverses et donne lieu à des débats passionnés entre physiciens. En effet, sa mise en œuvre entraîne l'abandon d'un certain nombre de dogmes physiques, parmi les mieux ancrés de la physique classique. Un électron dans un atome est soumis, dans une description classique, à la force électromagnétique due aux interactions avec les autres charges, donc est accéléré et devrait rayonner. Ceci n'est pas observé expérimentalement.

2 Quantification de l'énergie

2.1 Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière

Des connaissances concernant la structure de la lumière sont nécessaires. Il existe deux modèles complémentaires, tous les deux valables, pour décrire les phénomènes lumineux. La **théorie ondulatoire** décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'un **champ électromagnétique**, c'est-à-dire à la fois un champ électrique $\overrightarrow{E}$ et un champ magnétique $\overrightarrow{B}$. Ces ondes sont dans la majorité des cas des **ondes progressives** (couplage temps/espace) se propageant à la vitesse c ($c = 3.10^8$ m·s^{-1}) dans le vide. La lumière émise par les atomes est bien décrite par une onde monochromatique dont la dépendance temporelle est en $\cos(\omega t)$.

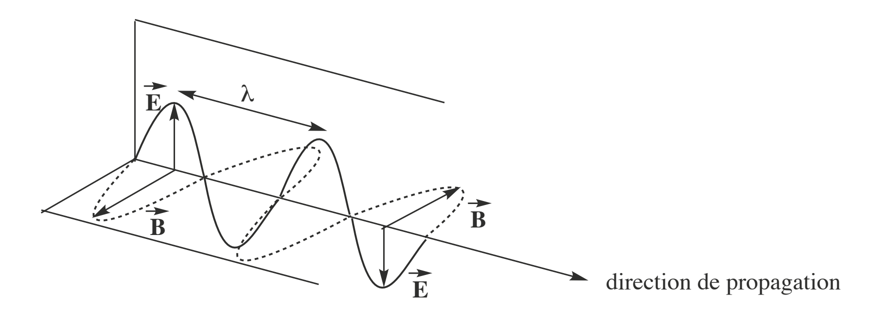


FIGURE 2.5 – Caractère ondulatoire de la lumière

Les vecteurs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{B}$, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation.

Cette onde est caractérisée par :

- sa **longueur d'onde** λ (en m), ou période spatiale (il s'agit de la longueur, à une date fixée, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même). On utilise parallèlement le nombre d'onde σ, défini par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

et exprimé en m^{-1}.

- sa **période** T (en s), ou période temporelle (il s'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même, voir figure 2.5). On utilise parallèlement la **fréquence** ν de l'onde, définie par :

$$\nu = \frac{1}{T}$$

et exprimée en hertz (Hz) lorsque T est exprimée en secondes.

La **théorie corpusculaire** décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'une population de **photons**, particules sans masse se déplaçant à la vitesse c dans le vide. À chaque particule est associée une énergie E. Le lien entre les deux descriptions s'écrit :

$$E = h\nu$$

avec h constante de PLANCK ($h = 6{,}62.10^{-34}$ J·s). E est l'énergie exprimée en joules (J), ν est la fréquence en hertz (Hz). La distance (en mètres m) parcourue par la lumière durant une période T (en secondes s), à la vitesse c (célérité de la lumière dans le vide $c = 3.10^8$ m·s^{-1}) est égale à la longueur d'onde. Retenons donc :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} \qquad \text{et par conséquent} \qquad E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Malgré la nature commune du phénomène, l'usage attribue des noms différents au rayonnement électromagnétique suivant la **longueur d'onde** (et donc l'énergie véhiculée), nous retiendrons le résultat important suivant : le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (couleur violette) et 750 nm (couleur rouge). Nous rappelons à la figure 2.6 le **spectre électromagnétique** (nom attribué au rayonnement en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence).

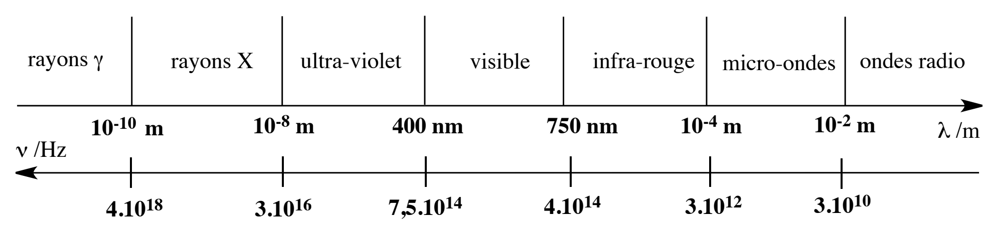


FIGURE 2.6 – Domaines du spectre électromagnétique

2.2 Énergie électronique, transition entre états

Les observations relatées ici visent à montrer que les électrons liés au noyau possèdent une propriété particulière : leur énergie est **quantifiée**. Ce terme signifie que l'énergie possédée par un électron ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles mais un nombre limité de valeurs (des valeurs dites **discrètes** par opposition à **continues**).

Observations expérimentales

Expérience de FRANCK et HERTZ

Cette expérience, dont les résultats ont été présentés en 1924, a été une expérience décisive pour montrer la quantification de l'énergie électronique dans l'atome. Elle consiste à bombarder de la vapeur de mercure par des électrons accélérés sous une différence de potentiel pouvant atteindre quelques dizaines de volts. D'un point de vue pratique un filament chauffé (jouant le rôle de cathode) émet des électrons qui sont accélérés par une anode (grille) portée à un potentiel très positif. L'expérience a pour objet de mesurer le courant i arrivant sur la grille en fonction de la tension accélératrice U appliquée entre le filament et la grille. Le résultat expérimental est le suivant : tant que la tension U est inférieure à 4,9 V, le courant i croît régulièrement en fonction de la tension U. À 4,9 V, ce courant décroît, puis lorsque la tension U augmente encore, le courant i passe par un minimum et augmente à nouveau jusqu'à un nouveau maximum séparé du premier de 4,9 V. Lorsque la tension U augmente jusqu'à 20 V la situation se répète.

L'expérience est interprétée de la façon suivante : tant que l'énergie des électrons est inférieure à 4,9 eV (qui correspond à l'énergie cinétique des électrons accélérés sous une tension égale à 4,9 V), les collisions des électrons avec les atomes de mercure sont élastiques : les électrons perdent peu d'énergie. Lorsque l'énergie des électrons atteint 4,9 eV, ils peuvent exciter les électrons des atomes de mercure de leur état de plus faible énergie vers un nouvel état d'énergie situé à 4,9 eV. L'électron entré en collision avec les atomes de mercure perd alors beaucoup d'énergie (choc inélastique) et ne peut plus atteindre la grille collectrice. Si l'énergie de l'électron est supérieure à $2 \times 4,9$ eV, il peut subir deux collisions successives, ceci expliquant l'existence d'un second maximum.

Spectre d'émission des atomes, cas de l'atome d'hydrogène

L'observation du **spectre d'émission** de l'atome d'hydrogène est aussi une manifestation importante de la propriété de **quantification de l'énergie électronique**. Nous appelons spectre d'émission de l'atome d'hydrogène l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité (ayant reçu un excédent d'énergie). Celui-ci est obtenu expérimentalement dans un tube à décharge contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques (voir figure 2.7).

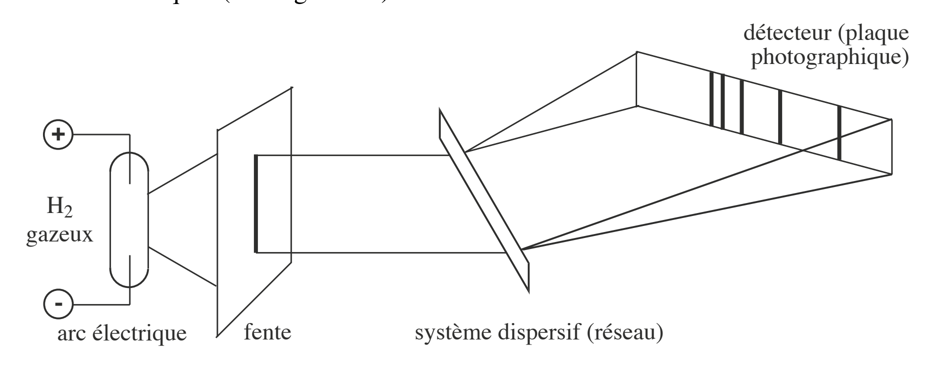


FIGURE 2.7 – Dispositif permettant l'observation du spectre d'émission de l'atome H

Le tube contient du dihydrogène sous faible pression (de l'ordre de 10^{-3} bar), une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène H_2. Les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se désexcitent). Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'onde différentes. C'est le **spectre d'émission de l'atome d'hydrogène**.

Constats expérimentaux

En examinant le résultat de l'expérience, nous constatons les faits suivants.

- Seuls certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Représenté selon un axe gradué en longueur d'onde, le spectre prend la forme d'un ensemble de raies. Usuellement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de **spectre de raies**. L'énergie des rayonnements émis est **quantifiée** (notion introduite par PLANCK dès 1900).
- Les raies apparaissent par groupes : le spectre est composé de plusieurs **séries de raies**. La première série est observée par BALMER en 1885 (série située dans le domaine visible). LYMAN découvre une série dans l'ultra-violet en 1906, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge en 1909. De façon postérieure aux théories de BOHR, BRACKET et PFUND identifient deux nouvelles séries en 1922 et 1924.
- Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite (voir figure 2.8).

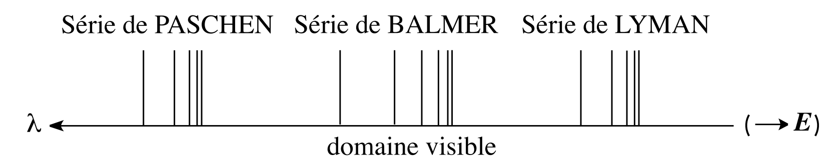


FIGURE 2.8 – Séries de raies

De façon symétrique, il est possible d'observer le **spectre d'absorption** d'un atome. Pour obtenir le spectre d'absorption atomique d'un atome, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce rayonnement incident est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde d'une fraction du spectre électromagnétique). Le rayonnement est analysé après son passage dans l'échantillon ; il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces longueurs d'onde sont les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires. De façon tout à fait empirique, les spectroscopistes ont constaté que le nombre d'onde σ des radiations émises (ou absorbées) dans le cas de l'atome d'hydrogène (isotope ${}^{1}_{1}H$) vérifie la relation suivante, dite de RITZ-RYDBERG :

$$\sigma = \mathrm{R_H}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right) \qquad \text{où } p \text{ et } n \text{ sont des entiers non nuls, } p > n$$

$\mathrm{R_H}$ est la constante de RYDBERG, $\mathrm{R_H} = 109\,677{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$.



La constante $\mathrm{R_H}$ ne s'applique qu'au cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (isotope $^1_1\mathrm{H}$) et ne sera en aucun cas généralisable à un autre atome ou isotope (signification du H en indice). Par ailleurs, il faut prendre garde aux unités, si la constante $\mathrm{R_H}$ est en $\mathrm{cm^{-1}}$, le nombre d'onde σ sera en $\mathrm{cm^{-1}}$ (pour obtenir un nombre d'onde en $\mathrm{m^{-1}}$ il convient d'utiliser la conversion $1\ \mathrm{cm^{-1}} = 100\ \mathrm{m^{-1}}$).

Lorsque la valeur de n est fixée, la série de raies est alors définie et porte un nom :
- $n = 1$: série de LYMAN
- $n = 2$: série de BALMER
- $n = 3$: série de PASCHEN
- $n = 4$: série de BRACKETT
- $n = 5$: série de PFUND
- $n = 6$: série de HUMPHREYS

Interprétation, transitions entre niveaux d'énergie

Les processus d'absorption et d'émission sont bien décrits par la version **corpusculaire** de la lumière : absorption et émission de **photons**. BOHR énonce en 1913 deux postulats qui expliquent la forme du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
- L'électron lié à un proton (atome d'hydrogène) ne possède qu'un nombre limité d'états stationnaires. Ceci signifie que l'électron ne peut prendre que certaines énergies particulières : son énergie est **quantifiée**.
- L'émission ou l'absorption de lumière résulte d'une **transition** entre états électroniques stationnaires.

Ainsi, au cours du processus d'émission, un électron d'énergie E_p peut revenir à l'état d'énergie E_n inférieure (voir figure 2.9), il abandonnera son excédent d'énergie par **émission d'un photon**. Le photon émis sera tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

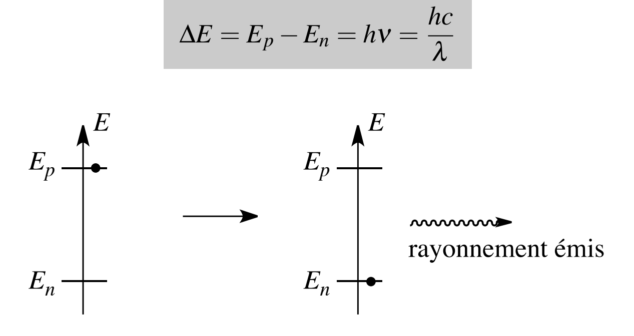


FIGURE 2.9 – Processus d'émission

Au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie E_n sera susceptible d'**absorber un photon** si celui-ci lui permet d'atteindre l'état d'énergie E_p (voir figure 2.10). Le photon absorbé sera tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

E E_p E_n rayonnement absorbé E E_p E_n

FIGURE 2.10 – Processus d'absorption

2.3 États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

L'énergie de l'électron lié à l'atome (dans le cas précis de l'atome d'hydrogène) ne peut prendre que les valeurs :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \qquad \text{(en eV) avec } n \text{ entier positif.}$$


Rappelons la valeur de l'électron-volt (eV) : 1 eV $= 1{,}6.10^{-19}$ J.

L'état d'énergie $E = 0$ (qui correspond à $n \to \infty$) correspond à un électron libre de toute contrainte électrostatique (situé à l'infini du noyau de l'atome et sans énergie cinétique). Il s'agit donc de l'électron correspondant à un atome **ionisé**. Il est ainsi possible de comprendre l'origine du spectre de raies de l'atome d'hydrogène et de calculer le cas échéant énergies et longueurs d'onde relatives aux différentes radiations.

Définition

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à $n = 1$ (l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est $-13{,}6$ eV). Les états correspondant à un n supérieur sont qualifiés d'états excités (et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie).

Une série de raies est interprétée comme la manifestation de **désexcitations**, ayant toutes en commun le retour vers un niveau d'énergie E_n donné. Ainsi les désexcitations vers le niveau

fondamental constituent la série de LYMAN, les transitions vers $n = 2,3$ et 4 constituent respectivement les séries de BALMER, PASCHEN et BRACKETT. Chaque série est constituée d'un grand nombre de raies dont les longueurs d'onde se rapprochent et tendent vers une longueur d'onde limite (voir la figure 2.11).

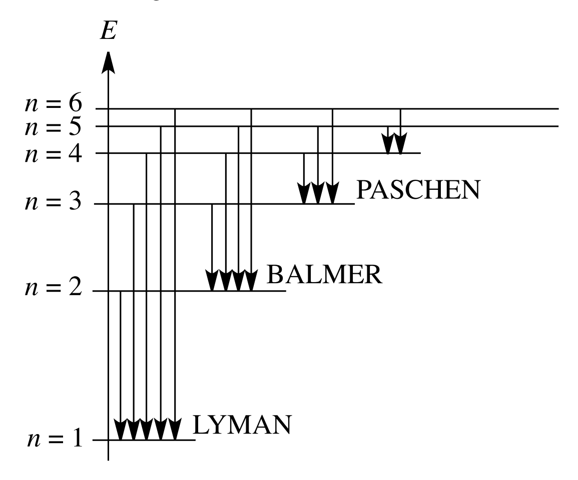


FIGURE 2.11 – Désexcitations envisageables

Les résultats et raisonnements précédents sont généralisables aux **ions hydrogénoïdes**.

Définition

Un ion hydrogénoïde est un ion ne comportant qu'un seul électron (et Z protons).



À titre d'exemple, citons l'ion Li^{2+}. En effet le lithium Li possède 3 protons ($Z = 3$) et donc 3 électrons à l'état atomique ; ainsi l'ion Li^{2+} possède un seul électron (il a perdu 2 charges négatives), il s'agit bien d'un ion hydrogénoïde. De même nous pouvons vérifier que l'ion He^+ est un ion hydrogénoïde ($Z = 2$ pour l'hélium He).

De façon similaire à l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans un ion hydrogénoïde est quantifiée. Les niveaux d'énergie prennent dans ce cas la forme :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}Z^2 \qquad \text{(en électron-volts).}$$



Ne pas oublier le facteur Z^2.

Applications

Les exercices concernant ce thème consisteront à calculer l'**énergie** et les **longueurs d'onde** relatives à une transition particulière de l'électron de l'atome d'hydrogène.

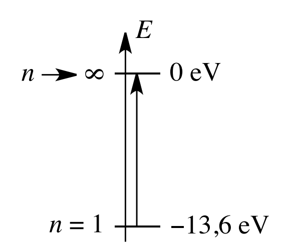
Exercice résolu

Processus d'ionisation

Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène (initialement dans son état fondamental) pour provoquer une ionisation (on parle alors d'**énergie d'ionisation**).

Réponse :

L'énergie fournie sera absorbée si elle provoque une transition électronique (cas de l'électron lié). Pour procéder à une ionisation il faut au minimum provoquer une transition entre l'état fondamental ($E = -13{,}6$ eV, $n = 1$) et l'état ionisé ($E = 0$ eV, $n \to \infty$). La transition est schématisée à la figure suivante.



L'énergie à fournir (et susceptible d'être absorbée) est 13,6 eV, soit $21{,}8.10^{-19}$ J. Ceci peut être converti en J·mol^{-1} ou kJ·mol^{-1} :
$21{,}8.10^{-19}$ J $= 21{,}8.10^{-19} \times \mathcal{N}_A = 1{,}3.10^6$ J·mol^{-1} $= 1300$ kJ·mol^{-1}. $\mathcal{N}_A$ est la constante d'AVOGADRO, $\mathcal{N}_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} et correspond au nombre d'atomes d'hydrogène que l'on trouve dans une mole d'atomes d'hydrogène.

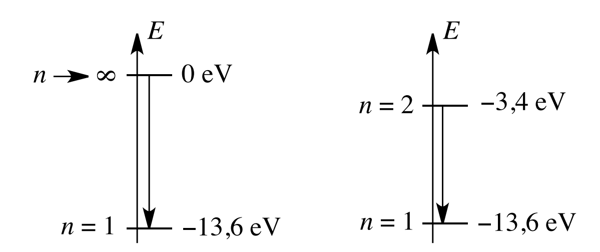
Exercice résolu

Transitions extrêmes d'une série de raies

Calculer la longueur d'onde des deux raies extrêmes de la série de LYMAN (correspondant à un retour sur le niveau d'énergie $n = 1$).

Réponse :

Schématisons ces deux transitions (figure suivante) : la plus grande énergie émise correspond à une transition entre l'état $E = 0$ eV ($n \to \infty$) et l'état $E = -13{,}6$ eV ($n = 1$), soit une énergie de 13,6 eV. La plus faible énergie émise correspond à la transition entre l'état $E = -13{,}6/4 = -3{,}4$ eV ($n = 2$) et l'état $E = -13{,}6$ eV ($n = 1$), soit une énergie de 10,2 eV.



Les énergies des rayonnements engagés sont alors calculables en eV. Pour traduire cette information en longueur d'onde, il reste à appliquer la relation liant l'énergie d'un rayonnement et sa longueur d'onde :

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Attention aux unités ! Pour les valeurs numériques, E est en joules et λ est en mètres lorsqu'on utilise $h = 6{,}62.10^{-34}$ J·s et $c = 3.10^{8}$ m·s^{-1}. Ainsi, les deux longueurs d'onde cherchées sont :

- $\lambda_1 = (6{,}62.10^{-34} \times 3.10^{8})/(13{,}6 \times 1{,}6.10^{-19}) = 9{,}13.10^{-8}$ m $= 91{,}3$ nm.
- $\lambda_2 = (6{,}62.10^{-34} \times 3.10^{8})/(10{,}2 \times 1{,}6.10^{-19}) = 1{,}22.10^{-7}$ m $= 122$ nm.

Ces deux rayonnements correspondent au domaine ultra-violet.

Exercice résolu

Raies du domaine visible

Combien de raies de la série de BALMER appartiennent au domaine visible ? Quelles sont leurs couleurs respectives ? (On rappelle que la série de BALMER concerne des transitions vers le niveau $n = 2$).

Réponse :

Nous devons calculer par une méthode analogue les longueurs d'onde des premières raies. Au cours de la transition de l'état $n = 3$ vers $n = 2$, un rayonnement d'énergie 1,9 eV est émis, ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 656{,}2$ nm (domaine visible, lumière rouge). Les désexcitations des états $n = 4$, $n = 5$ et $n = 6$ vers l'état $n = 2$ correspondent respectivement aux longueurs d'onde $\lambda = 486{,}1$ nm (domaine visible, bleu), $\lambda = 434{,}0$ nm (domaine visible, indigo) et $\lambda = 410{,}1$ nm (domaine visible, violet). Les raies suivantes n'appartiennent plus au domaine visible (la désexcitation de l'état $n = 7$ vers l'état $n = 2$ correspond à une longueur d'onde $\lambda = 397$ nm) et tendent vers la raie limite $\lambda = 365{,}0$ nm.

Applications en spectroscopie UV/visible

L'énergie des électrons est une grandeur quantifiée dans tout atome, ion ou molécule. Cette propriété est utilisée en spectroscopie UV-visible. L'interaction des radiations lumineuses et

de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultra-violet au très proche infra-rouge (entre 180 nm et 1100 nm) a une grande importance en analyse quantitative. En effet, une absorption de rayonnement lumineux d'énergie $E = h\nu$ est possible lorsqu'elle engendre une transition entre états d'énergie, c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta E = h\nu$$

avec ΔE la différence d'énergie entre deux énergies possibles. L'ordre de grandeur des différentes énergies électroniques possibles (quantifiées) est telle qu'une modification de l'état d'énergie des électrons entraîne l'absorption d'une radiation appartenant au domaine **UV-visible**. À titre d'exemple, une transition électronique est observée dans le cas de l'ion permanganate MnO_4^- après absorption de radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 450 nm et 600 nm, avec un maximum d'absorption mesuré pour une longueur d'onde égale à 525 nm.

On observe des bandes d'absorption et non plus des raies d'absorption. L'ion est ici en solution et n'est plus en phase gaz.

La loi de BEER-LAMBERT permet d'évaluer la capacité d'absorption d'un rayonnement lumineux par une substance susceptible de subir une transition entre états électroniques. Elle traduit le processus d'absorption de lumière qui est proportionnel à la probabilité de rencontre d'un photon avec un centre absorbant. Soit I l'intensité du rayonnement lumineux (puissance surfacique du rayonnement en $W{\cdot}m^{-2}$), qui est proportionnelle au flux de photons et donc à la densité de photons dans le rayonnement lumineux. La réduction d'intensité $\mathrm{d}I$ qui se produit quand la lumière traverse une couche d'épaisseur $\mathrm{d}x$ contenant une substance absorbante de concentration c est proportionnelle à l'épaisseur de la couche, à la concentration c et à l'intensité incidente I (car le taux d'absorption est proportionnel à la densité de photons dans le rayonnement et donc à l'intensité). Ainsi :

$$\mathrm{d}I = -kcI\mathrm{d}x.$$

Cette expression s'applique à chacune des couches successives composant l'échantillon. L'intensité I du faisceau émergeant après un trajet de longueur ℓ dans le milieu absorbant est calculée par :

$$\int_{I_0}^{I} \frac{\mathrm{d}I}{I} = -kc \int_{0}^{\ell} \mathrm{d}x$$

avec I_0 l'intensité du rayonnement lumineux avant passage dans l'échantillon et I l'intensité du rayonnement après trajet de longueur ℓ dans le milieu contenant des centres absorbants. Il vient :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kc\ell.$$

Le passage au logarithme en base 10 fournit la loi de BEER-LAMBERT sous la forme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \ell c$$

avec A l'absorbance du milieu, ℓ la longueur du trajet du rayonnement lumineux dans la substance et ε le **coefficient d'extinction molaire** (ou **absorptivité molaire**) de la substance. Cette grandeur ε dépend de la substance, de la température, de la longueur d'onde du rayonnement incident, et du solvant dans lequel est dissoute la substance absorbante.

Pour une concentration c en mol.L^{-1} et une longueur de trajet du rayonnement lumineux en cm (cas les plus fréquents), le coefficient d'extinction molaire s'exprime en L·mol^{-1}·cm^{-1}. L'absorption de radiation UV-visible par la matière est généralement utilisée de la façon suivante : on commence par construire une **courbe d'étalonnage** $A = f(c)$ à partir de solutions de concentrations connues en composé absorbant. Cette courbe est le plus souvent assimilable à une droite pour des solutions diluées. Elle permet de déduire une concentration inconnue c_X par mesure de son absorbance A_X et utilisation de la relation d'étalonnage $A = f(c)$. Dans le cas de plusieurs substances i absorbant le rayonnement pour une même longueur d'onde de la radiation incidente, avec un coefficient d'absorption molaire ε_i et une concentration c_i, la loi de BEER-LAMBERT est additive :

$$A = \sum_i \varepsilon_i \ell c_i.$$

3 Nombres quantiques, notion d'orbitale atomique

3.1 Nombres quantiques n, ℓ, m

Le comportement de l'électron dans l'atome est régi par la donnée de quatre **nombres quantiques** n, ℓ, m et m_s. Nous présentons les trois premiers nombres quantiques : n, ℓ et m dans le cas des ions hydrogénoïdes.

Nombre quantique n

n constitue le **nombre quantique principal**, c'est un entier positif non nul quelconque. Il détermine la **couche quantique** à laquelle appartient l'électron. Le nombre quantique n quantifie l'énergie de l'électron pour un ion hydrogénoïde :

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2} Z^2 \qquad \text{(en eV)}.$$

Nous représentons des niveaux d'énergie dans le cas de l'atome d'hydrogène à la figure 2.12 ($Z = 1$ pour l'atome d'hydrogène).

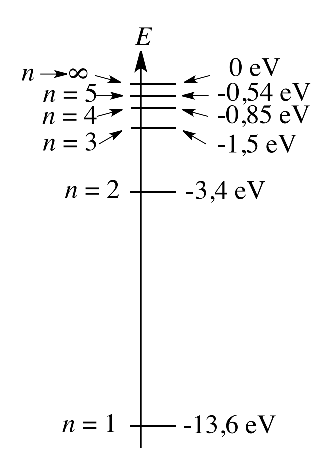


FIGURE 2.12 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Nombre quantique ℓ

Le nombre quantique ℓ constitue le **nombre quantique secondaire**, ou **azimutal**. Il prend les n valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$ (inclus) et détermine la **sous-couche** à laquelle appartient l'électron. En général la valeur de ℓ est indiquée par une lettre :

- $\ell = 0 \rightarrow$ sous-couche s
- $\ell = 1 \rightarrow$ sous-couche p
- $\ell = 2 \rightarrow$ sous-couche d
- $\ell = 3 \rightarrow$ sous-couche f
- au-delà on suit l'ordre alphabétique (à partir de f).



L'origine de ces lettres est historique et provient de la nomenclature spectroscopique ; s pour *sharp* (aigu), p pour *principal* (principal), d pour *diffuse* (diffus) et f pour *fundamental* (fondamental). La valeur du nombre ℓ fixe la norme du moment cinétique orbital de l'électron.

Nombre quantique m (ou m_ℓ)

Le nombre quantique m (noté aussi m_ℓ) est le **nombre quantique magnétique**. Il prend les valeurs entières comprises entre $-\ell$ et $+\ell$ (inclus). La valeur du nombre m fixe la valeur de la projection du moment cinétique orbital selon un axe Oz.

3.2 Notion d'orbitale atomique ; dégénérescence

La notion d'**orbitale atomique** ne sera pas développée avec précision. Nous accepterons à ce stade de notre étude que la donnée des trois nombres quantiques n, ℓ et m définit une fonction mathématique appelée **orbitale atomique**. Une orbitale atomique contient toute l'information physique relative à l'électron qu'elle décrit (à l'exception du **spin**, notion développée

plus loin). À chaque orbitale atomique est associée un niveau d'énergie quantifiée. Considérons un électron possédant un nombre $n = 1$, la seule sous-couche correspondante (ℓ compris entre 0 et $n-1$) est $\ell = 0$. Il n'existe alors qu'une seule possibilité caractérisée par $m = 0$ (m varie entre $-\ell$ et $+\ell$). Conclusion : pour un électron caractérisé par $n = 1$, et par conséquent d'énergie $E = -13{,}6$ eV, il n'existe qu'une orbitale atomique décrite par les nombres quantiques $n = 1$, $\ell = 0$ et $m = 0$. Considérons un électron possédant un nombre $n = 2$. On peut alors envisager $\ell = 0$ et $\ell = 1$.

- Si $\ell = 0$, la seule possibilité pour m est $m = 0$.
- Si $\ell = 1$, alors m peut valoir $-1, 0$ ou $+1$.

Conclusion : pour un électron caractérisé par $n = 2$, et par conséquent d'énergie $E = -3{,}4$ eV, il existe 4 possibilités d'orbitales atomiques.

Dans la désignation des orbitales atomiques, la nomenclature alphabétique fournie précédemment pour le nombre quantique secondaire est utilisée. Ainsi l'orbitale notée $1s$ correspond aux nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$ (indiqué par la lettre s). La valeur de m n'est pas précisée car celle-ci ne peut être que $m = 0$. De même l'orbitale notée $2s$ correspond aux nombres quantiques $n = 2$ et $\ell = 0$ (indiqué par la lettre s). L'orbitale notée $2p_{-1}$ correspond aux nombres quantiques $n = 2$, $\ell = 1$ et $m = -1$ (la valeur de m est précisée car il y a plusieurs possibilités). On désigne par $2p$ l'ensemble des trois orbitales $2p_{-1}$, $2p_0$ et $2p_1$.

Définition

La dégénérescence d'un niveau d'énergie est le nombre d'orbitales atomiques correspondant à ce niveau d'énergie.

Considérons ainsi les deux premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (voir 2.13).

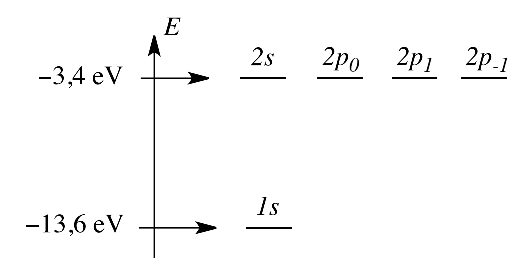


FIGURE 2.13 – Orbitales atomiques des deux premiers niveaux d'énergie

La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie vaut ici n^2 (1 pour le niveau $n = 1$ et 4 pour le niveau d'énergie $n = 2$).

4 Atome polyélectronique

Le traitement quantique de l'atome polyélectronique est bien plus complexe que le cas des ions hydrogénoïdes. En effet, il existe dans l'atome polyélectronique des répulsions interélectroniques qui ont pour conséquence l'impossibilité de calculer de façon exacte l'énergie

des électrons. L'atome polyélectronique peut être modélisé da façon simple pour obtenir une forme approchée de l'énergie.

4.1 Le spin de l'électron

L'introduction du spin de l'électron est une conséquence d'observations expérimentales liées à l'électron dans l'atome.

Mises en évidence expérimentales

En 1925, alors qu'ils poursuivaient leur formation de troisième cycle à l'université de Leyden, Samuel GOUDSMIT et George UHLENBECK découvrirent que pour expliquer certains détails des spectres d'émission des atomes, l'introduction d'un **quatrième nombre quantique** (en plus de n, ℓ et m) semblait nécessaire pour décrire le comportement d'un électron dans l'atome. Des observations précises de spectres d'émission témoignent en effet d'un dédoublement de certaines raies. L'exemple le plus flagrant concerne le spectre d'émission de l'atome de sodium : la transition visible associée à la désexcitation d'un électron $3p$ vers un niveau $3s$ (raie D) correspond en réalité à deux désexcitations d'énergie voisine ($\lambda = 589{,}0$ nm et $\lambda = 589{,}6$ nm). Ce dédoublement de certaines raies d'émission témoigne du dédoublement de niveaux d'énergie dans l'atome (il s'agit de la *structure fine* de l'atome).

Notion de spin

L'expérience montre l'existence pour l'électron d'un moment magnétique intrinsèque (résultant d'un moment cinétique intrinsèque). Le moment magnétique intrinsèque porté par l'électron ne peut prendre que deux valeurs distinctes (il est quantifié), ce qui ne s'explique pas avec le modèle de l'atome élaboré jusque là. Le moment cinétique intrinsèque, d'origine purement quantique est appelé moment cinétique de spin $\overrightarrow{S}$. Les observations poussent à admettre que pour décrire complètement le comportement d'un électron lié à l'atome, il est nécessaire de préciser la valeur d'un quatrième nombre quantique m_s. Ce nombre m_s peut être égal à $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$. On parle de **nombre quantique magnétique de spin**. Une étude plus précise de la notion de spin dépasse le cadre de ce cours.

Principe de PAULI

Le principe de PAULI impose aux électrons d'occuper des états quantiques différents (cela impose aux électrons d'un même atome de posséder un ensemble des quatre nombres quantiques n , ℓ, m et m_s à chaque fois différent). Retenons ce principe (dit *d'exclusion* de PAULI) sous la forme :

> Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les quatre mêmes nombres quantiques n, ℓ, m et m_s.

Notons que lorsqu'un électron est décrit par trois nombres quantiques n, ℓ, m, on dit par abus de langage qu'il *occupe* l'orbitale atomique $(n,\ \ell,\ m)$. Lorsqu'une orbitale est doublement *occupée*, les électrons sont dits **appariés**, sinon l'électron est dit **célibataire**.



Un corollaire important de ce principe est le suivant : une orbitale atomique est définie par la donnée des trois nombres n, ℓ et m. Elle ne pourra donc décrire que le comportement de deux électrons : un électron possédant un nombre quantique $m_s = 1/2$ et un électron possédant un nombre quantique $m_s = -1/2$.

Représentation conventionnelle

Sur un diagramme d'énergie, une **orbitale atomique** est schématisée par un **segment horizontal** représentant son énergie. L'état de spin sera représenté par une **flèche verticale**, dirigée vers le haut pour un état $m_s = +1/2$ et dirigée vers le bas pour un état $m_s = -1/2$. (Voir figure 2.14).

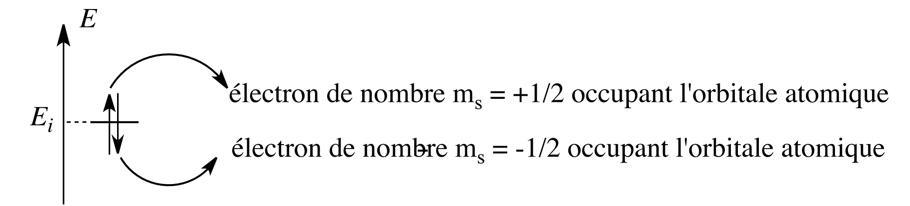
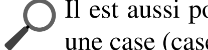


FIGURE 2.14 – Remplissage d'une orbitale atomique



Il est aussi possible de symboliser l'orbitale atomique accueillant les électrons par une case (case quantique) pouvant être peuplée au maximum par deux électrons.

4.2 Configuration électronique des atomes et des ions

Établir une **configuration électronique** signifie indiquer la répartition des électrons de l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles ($1s$, $2s$, $2p$...). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration $1s^2$ signifie que deux électrons occupent une orbitale $1s$ (c'est-à-dire qu'ils sont décrits par une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$).



Il est possible de passer de la configuration électronique fondamentale à une configuration électronique excitée par absorption de photons ou apport d'énergie par chocs. Il est possible de passer d'une configuration électronique excitée à la configuration électronique fondamentale par émission de photons.

Une **configuration électronique** est un résultat essentiellement expérimental (issu de méthodes spectroscopiques). Il existe des règles, parfois empiriques, qui permettent dans la plupart des cas de trouver la configuration électronique réelle à partir de la seule donnée de Z (numéro atomique). Les règles fournies dans ce paragraphe permettent de construire la **configuration électronique fondamentale**, c'est-à-dire de plus basse énergie. Notons qu'un ion ou atome peut exister sous d'autres configurations plus élevées en énergie et qualifiées de **configurations excitées**.

Niveaux d'énergie et règle de KLECHKOWSKI

Au sein de l'atome polyélectronique les énergies des orbitales sont accessibles expérimentalement (méthodes spectroscopiques). L'analyse fine permet d'attribuer à une énergie un type d'orbitale et on constate que l'énergie dépend à la fois de la nature de l'élément chimique, du nombre quantique n mais aussi du nombre quantique ℓ. Considérant le nombre d'éléments chimiques, il n'est pas envisageable de fournir pour chaque élément les énergies associées à chaque orbitale, d'autant plus que pour un chimiste, seuls les électrons les moins liés sont concernés par les réactions chimiques. Cependant certaines similitudes existent entre atomes polyélectroniques, notamment **l'ordre énergétique** dans lequel sont rencontrées les différentes orbitales. Cette constatation est de nature essentiellement expérimentale et se résume de façon simple sous le nom de règle de KLECHKOWSKI. Cette règle est en fait loin d'être toujours vérifiée mais elle donne de bons résultats pour les électrons les moins bien liés (qui interviendront dans les réactions chimiques). La règle de KLECHKOWSKI fournit le principe suivant :

> Dans l'atome polyélectronique, plus la somme $n+\ell$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie (et décrit un électron peu lié). Pour une même valeur de $n+\ell$, c'est l'orbitale de nombre quantique n le plus faible qui est la plus profonde en énergie.

Ainsi l'ordre suivant est observé dans la plupart des atomes :

orbitale	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	$4d$	$5p$	$\ldots \to E$ augmente
$n+\ell$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	

TABLE 2.1 – Énergies des orbitales atomiques dans un atome polyélectronique

Retenons par ailleurs un moyen mnémotechnique pour retrouver rapidement l'ordre énergétique des orbitales atomiques : il suffit de tracer deux axes figurant les nombres quantiques n et ℓ puis de placer les orbitales atomiques correspondantes. L'ordre énergétique est indiqué par la succession des flèches diagonales lues de bas en haut et de droite à gauche (se reporter à la figure 2.15).

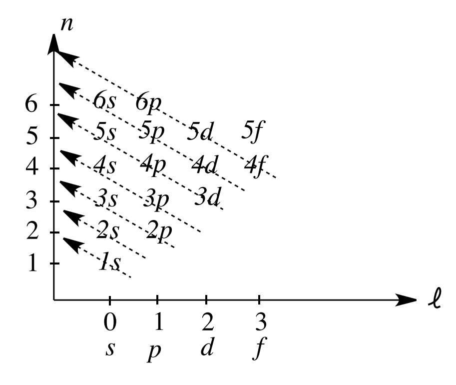


FIGURE 2.15 – Classement énergétique des orbitales atomiques

N'oublions pas enfin qu'à chaque fois qu'intervient une orbitale s, celle-ci est unique ($m = 0$) tandis que les orbitales p sont toujours au nombre de 3 (m variant entre -1 et $+1$), les orbitales d au nombre de 5 (m variant entre -2 et $+2$) et les orbitales f au nombre de 7 (m variant entre -3 et $+3$).

Principe de construction, premiers exemples

Dans l'atome, les différents électrons viennent peupler successivement les orbitales de plus basse énergie, en respectant le principe de PAULI. Ainsi une **même orbitale** peut accueillir **deux électrons** (de nombre m_s différent). Cette différence de spin est symbolisée par deux flèches verticales de **sens opposé**. Considérons le béryllium Be ($Z = 4$) dans son état fondamental (état de plus basse énergie). Deux électrons remplissent l'orbitale 1s et deux électrons complètent l'orbitale 2s. La configuration électronique est représentée à la figure 2.16.

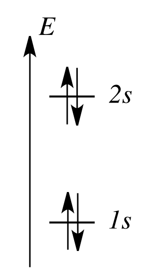


FIGURE 2.16 – Configuration électronique du béryllium

Cette répartition des électrons dans les différentes orbitales est résumée par l'écriture $1s^2 2s^2$. Un niveau s peut accueillir au maximum 2 électrons (une même orbitale s peut décrire au maximum deux électrons) ; un niveau p peut accueillir au maximum 6 électrons (il existe trois orbitales p de même énergie), un niveau d accepte au maximum 10 électrons (il existe 5 orbitales d de même énergie) et un niveau f 14 électrons (il existe 7 orbitales f de même énergie).

Écriture de configurations électroniques : applications

Les orbitales sont peuplées dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI. Notons ici les limites de cette règle qui ne permet pas toujours d'identifier les électrons les moins liés. Nous retiendrons la constatation systématique des énergies relatives des orbitales $(n-1)d$ et ns : les électrons ns sont moins solidement liés à l'atome que les électrons $(n-1)d$ et sont les premiers à partir lors d'un processus d'ionisation. Après avoir écrit la configuration utilisant la règle de KLECHKOWSKI, l'ordre énergétique ns et $(n-1)d$ est inversé pour tenir compte de cette constatation.

Exercice résolu

Configuration électronique de l'azote

Écrire la configuration électronique d'un atome d'azote ($Z = 7$) dans son état fondamental.

Réponse :

7 électrons sont à répartir en utilisant le principe de PAULI et la règle de KLECHKOWSKI. Cette configuration est résumée par :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^3.$$

Exercice résolu

Configuration électronique du fer

Écrire la configuration électronique d'un atome de fer ($Z = 26$) dans son état fondamental.

Réponse :

26 électrons sont à répartir selon les mêmes principes. La configuration fondamentale s'écrit d'après la règle de KLECHKOWSKI :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6.$$

Cette écriture est corrigée en inversant les niveaux $4s$ et $3d$ sous la forme :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^2$$

souvent abrégée sous la forme :

$$[\mathrm{Ar}]\ 3d^6\,4s^2.$$

[Ar] signifie *configuration électronique de l'argon* :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$$

qui est le gaz rare qui précède le fer dans la classification périodique. Cette écriture inversant les orbitales $4s$ et $3d$ rend compte de faits expérimentaux (obtention d'ions Fe^{2+} possédant six électrons d).

Règle de HUND

Dans l'atome polyélectronique, l'énergie d'une orbitale dépend des nombres n et ℓ. Ainsi pour un même nombre n et un même nombre ℓ l'énergie de deux orbitales est identique. Des cas de **dégénérescence** sont observés (existence de plusieurs orbitales associées à un seul niveau d'énergie) dans le cas de niveaux p (3 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie), de niveaux d (5 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie) et dans le cas de niveaux f (7 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie). Dans le cas de l'existence d'un niveau d'énergie dégénéré, il se pose un problème de remplissage : comment répartir les électrons dans ces orbitales d'énergie similaire ? La règle de HUND permet de répondre à cette question.

Règle de HUND : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

Ainsi, un nombre maximal d'orbitales est utilisé en priorité en disposant des électrons de même nombre m_s (qui seront symbolisés par des flèches verticales de même sens). Il est possible de comprendre pourquoi deux électrons ne vont pas prioritairement occuper la même orbitale. En admettant à ce stade de notre étude que deux électrons décrits par les mêmes nombres quantiques n, ℓ et m ont une probabilité notable d'occuper les mêmes régions de l'espace, nous comprenons qu'il se développe dans ce cas une forte répulsion électrostatique entre deux électrons décrits par la même orbitale. Cette répulsion est minimisée lorsque les deux électrons occupent des régions différentes de l'espace, autrement dit lorsqu'ils occupent des orbitales atomiques distinctes. La préférence pour un alignement des spins dans un même sens (**alignement** dit **parallèle**) est d'origine purement quantique : la stabilisation d'un état possédant deux spins parallèles par rapport à un état possédant deux spins **antiparallèles** (deux spins différents) est appelée **énergie d'échange**. Une application de cette règle est fournie ci-après dans le cas de l'atome d'azote ($Z = 7$) dans son état fondamental. Le diagramme énergétique proposé à la figure 2.17 détaille le remplissage des différentes orbitales atomiques (notamment dans le cas des orbitales $2p$ dégénérées).

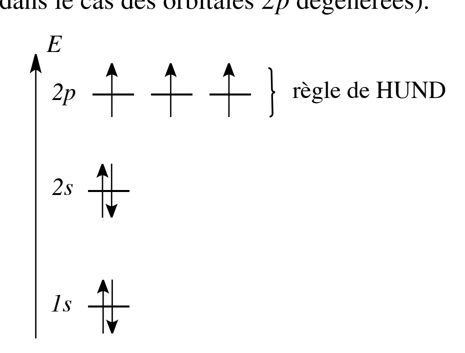


FIGURE 2.17 – Configuration électronique de l'azote (application de la règle de HUND)

Électrons de valence, électrons de cœur, représentation de LEWIS

Les propriétés chimiques d'un élément s'expliquent par le comportement des électrons périphériques qui sont peu liés (électrons les plus externes, situés loin du noyau et à une haute énergie). Deux catégories d'électrons sont distinguées : les **électrons de cœur** (internes et peu engagés dans la réactivité chimique) et les **électrons de valence** (qui régissent la réactivité). Au sein d'une configuration électronique, les **électrons de valence** sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé auxquels sont ajoutés le cas échéant les électrons d'une sous-couche non saturée. Par opposition, tous les autres électrons sont qualifiés d'**électrons de cœur**.

Exercice résolu

Détermination des électrons de valence et des électrons de cœur

Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence d'un atome de carbone ($Z = 6$) et d'un atome de fer ($Z = 26$).

Réponse :

La configuration électronique du carbone C ($Z = 6$) s'écrit : $1s^2\,2s^2\,2p^2$.
La valeur maximale du nombre quantique n est égale à 2. Il y a 4 électrons de valence (électrons $2s$ et $2p$) et 2 électrons de cœur (électrons $1s$). La configuration électronique du fer Fe ($Z = 26$) a été écrite à l'occasion du précédent exercice résolu. La valeur maximale du nombre quantique n est égale à 4 et la sous-couche d n'est pas complète : il y a 8 électrons de valence (2 électrons $4s$ et 6 électrons $3d$).
Il y a par ailleurs 18 électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon). La distinction électrons de cœur/électrons de valence justifie *a posteriori* l'écriture simplifiée de la configuration sous la forme :

$$[\mathrm{Ar}]\,3d^6\,4s^2$$

puisque les électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon) ne sont pas mis en jeu dans les réactions chimiques.

À partir de la configuration électronique relative aux électrons de valence et de la règle de HUND, la structure de LEWIS de différents atomes peut être retrouvée et justifiée. Ainsi l'atome d'oxygène ($Z = 8$) possède une configuration électronique du type :

$$1s^2\,2s^2\,2p^4.$$

Les **électrons de valence** se répartissent en un doublet d'électrons $2s$, un doublet d'électrons $2p$ et deux électrons $2p$ célibataires. Ceci correspond à l'écriture bien connue de la structure de LEWIS de l'atome d'oxygène (voir figure 2.18).

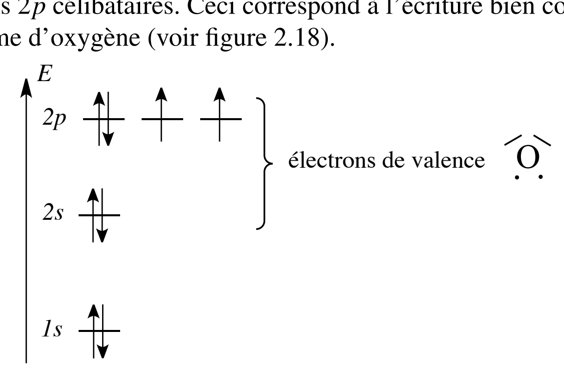


FIGURE 2.18 – Configuration électronique et structure de LEWIS de l'oxygène

Un raisonnement analogue mené sur l'atome d'azote ($Z = 7$) conduit à l'existence au sein des **électrons de valence** d'un doublet d' électrons $2s$ et de 3 électrons $2p$ célibataires ; ceci

est en conformité avec la structure de LEWIS bien connue pour l'atome d'azote (voir figure 2.19).

E
2p
2s
1s
électrons de valence $\cdot\overline{\mathrm{N}}\cdot$

FIGURE 2.19 – Configuration électronique et structure de LEWIS de l'azote

Dans le cas du brome ($Z = 35$), la configuration électronique s'écrit selon la règle de KLECHKOWSKI :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^5.$$

Les **électrons de valence** sont les 2 électrons $4s$ auxquels sont ajoutés les 5 électrons $4p$ (les électrons d ne sont pas ajoutés car correspondent à une sous-couche complète et sont associés à des électrons de cœur). Ces électrons de valence se répartissent en un doublet d'électrons $4s$, deux doublets d'électrons $4p$ et un électron $4p$ célibataire, ce qui est en accord avec la structure de LEWIS proposée pour un atome halogène (voir figure 2.20).

Représentation de LEWIS d'un halogène : $|\overline{\underline{\mathrm{X}}}\,\cdot$

FIGURE 2.20 – Structure de LEWIS d'un halogène



La correspondance entre la configuration électronique et la structure de LEWIS n'est pas toujours parfaite. Prendre l'exemple du carbone pour s'en persuader : la structure de LEWIS communément admise fait intervenir quatre électrons célibataires alors que la structure électronique déduite de la configuration électronique envisage l'existence d'un doublet d'électron ($2s$) et de deux électrons $2p$ non appariés.

Lien avec les propriétés macroscopiques : magnétisme

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la matière font apparaître deux types de comportements en présence d'un champ magnétique externe : le **diamagnétisme** et le **paramagnétisme**.

Dans le cas du **diamagnétisme**, il n'y a pas de moment magnétique permanent, ce qui se traduit par une tendance au déplacement vers les zones de champ magnétique faible (la substance occupe spontanément les régions de champ faible). Au contraire dans le cas du **paramagnétisme**, il existe des constituants (atomes ou ions) qui possèdent un moment magnétique permanent mais macroscopiquement il n'y a pas de moment magnétique pour l'échantillon étudié en absence d'un champ magnétique extérieur. Une tendance au déplacement vers

les zones de fort champ magnétique est observée (la substance est attirée par le champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ magnétique externe). Le **paramagnétisme** est une propriété à associer à l'existence d'électrons célibataires, le **diamagnétisme** est au contraire à associer aux entités ne possédant que des électrons appariés. Le diamagnétisme est donc universel. Parce qu'il est beaucoup plus grand que l'effet diamagnétique, l'effet paramagnétique prévaut en présence d'une substance possédant à la fois des électrons appariés et un ou plusieurs électrons célibataires. Ainsi l'atome de fer Fe est un atome paramagnétique (il possède un électron célibataire) tandis que l'atome d'hélium He ou encore l'atome de zinc Zn sont des atomes diamagnétiques (l'écriture d'une configuration électronique témoigne de l'existence exclusive de doublets d'électrons).

Exceptions aux règles de remplissage

Les exceptions aux règles de remplissage sont **peu nombreuses** dans le haut de la classification périodique (numéro atomique Z peu élevé) mais elles **se multiplient** dans le bas de la classification. En effet les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même les premières exceptions du haut de la classification périodique :

- le chrome ($Z = 24$) ne possède pas la configuration attendue :

$$[\mathrm{Ar}]\,3d^4\,4s^2 \qquad \text{mais} \qquad [\mathrm{Ar}]\,3d^5\,4s^1$$

- le cuivre ($Z = 29$) ne possède pas la configuration attendue :

$$[\mathrm{Ar}]\,3d^9\,4s^2 \qquad \text{mais} \qquad [\mathrm{Ar}]\,3d^{10}\,4s^1$$

Une explication établie par des considérations quantiques est le caractère stabilisateur fourni par une couche d (ou f) remplie ou demi-remplie (la configuration réelle du chrome comprend une couche $3d$ demi-remplie et la configuration réelle du cuivre comprend une couche $3d$ remplie). Remarquons que le même type d'irrégularité est observé pour le molybdène et l'argent (situés au-dessous du chrome et du cuivre dans la classification périodique et adoptant respectivement les configurations :

$$[\mathrm{Kr}]\ 4d^5\,5s^1$$

et :

$$[\mathrm{Kr}]\ 4d^{10}\,5s^1.$$

Des exceptions sont aussi rencontrées pour le niobium Nb, le ruthénium Ru ou le palladium Pd. Ce constat est expliqué par la proximité en énergie des orbitales $5s$ et $4d$.

Configuration électronique des ions

La configuration électronique d'un anion est facile à déterminer : il suffit d'établir la configuration électronique de l'atome correspondant et d'ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge portée en accord avec toutes les règles présentées précédemment.
Un atome a tendance à accepter des électrons pour former des anions jusqu'à saturation de sa couche de valence (remplissage complet des orbitales atomiques de valence).

Exercice résolu

Configurations électroniques des anions

Écrire la configuration électronique des ions chlorure Cl^-(le numéro atomique du chlore est $Z = 17$) dans leur état fondamental. Justifier la formation d'un ion Cl^- dans le cas de l'atome de chlore.

Réponse :

La configuration électronique est obtenue à partir de la configuration électronique du chlore Cl :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5.$$

Un électron ajouté permet de fournir l'ion chlorure qui possède par conséquent la configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6.$$

Il s'agit de la configuration électronique de l'argon. L'ion chlorure est dit **isoélectronique** de l'argon Ar. La formation privilégiée de l'ion Cl^- est expliquée par la présence d'une couche de valence saturée.



Ceci ne signifie pas que l'ion chlorure est identique à l'argon. Le noyau de l'ion chlorure renferme toujours 17 protons tandis que le noyau de l'argon admet 18 protons. Le positionnement énergétique des différentes orbitales est différent dans l'ion chlorure et dans l'atome d'argon : la seule similitude est une occupation par le même nombre d'électrons du même type d'orbitales

La configuration d'un cation est elle aussi obtenue à partir de la configuration électronique de l'atome correspondant. Il reste alors à enlever un nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion. Les électrons les plus facilement éjectés de l'atome sont les électrons les moins liés au noyau (situés à une énergie importante).

Un atome a tendance à céder les électrons présents sur sa couche de valence.

Exercice résolu

Configuration électronique des cations

Établir les configurations électroniques de l'ion Na^+ ($Z = 11$ pour le sodium Na), de l'ion Al^{3+} ($Z = 13$ pour l'aluminium Al) et des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ($Z = 26$ pour le fer Fe) dans leur état fondamental.

Réponse :

- Le sodium Na possède la configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1,$$

l'ion Na^+ possède donc la configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6$$

(configuration électronique du néon : l'ion Na^+ est **isoélectronique** du néon Ne).

- L'aluminium Al possède la configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1,$$

il suffit d'enlever les 3 électrons de valence pour atteindre la configuration électronique de l'ion Al^{3+}. Là encore l'ion est **isoélectronique** du néon Ne.

- Le fer Fe possède la configuration électronique (selon la règle de KLECHKOWSKI) :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6,$$

corrigée sous la forme :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^2.$$

La configuration électronique de l'ion Fe^{2+} est obtenue en éliminant les deux électrons les moins liés (électrons 4*s*). Il s'agit donc de :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^0$$

ou plus simplement :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6.$$

Pour atteindre la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} un électron supplémentaire doit être éliminé. Cette configuration s'écrit donc :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5.$$



Il est expérimentalement prouvé (spectroscopie) que dans le cas de l'atome de fer, les électrons les moins liés sont les électrons 4*s*. La configuration $3d^6 4s^2$ est donc la meilleure description de la répartition des électrons de l'atome de fer. Il faut donc privilégier cette écriture et corriger dans ce cas la règle de KLECHKOVSKI. Cette constatation s'étend aux autres atomes à sous-couche incomplète dans l'écriture initiale d'une configuration selon la règle de KLECHKOVSKI.

5 Classification périodique des éléments

Nous décrivons ici la structure de la classification périodique, en lien direct avec la **configuration électronique** des atomes dans l'état fondamental.

5.1 Genèse du tableau périodique

La forme actuelle du tableau périodique fut proposée par le chimiste russe Dimitri MENDELEIEV qui, d'après la légende, fit sa découverte en un seul jour de réflexion, le 17 février 1869. Il classa sous forme d'un tableau les 63 éléments chimiques alors connus en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique. En réalité, ce travail est le fruit d'une réflexion nourrie par de nombreux chimistes durant plusieurs dizaines d'années. La première tentative de répertoire des éléments chimiques incombe à LAVOISIER, FOURCROY, GUYTON de MORVEAU et BERTHOLLET qui dressèrent dès 1787 une liste des 33 éléments connus. La périodicité des propriétés chimiques fut soulignée en 1817 par un chimiste allemand, Johann DOBEREINER, qui classa les éléments en fonction de leur réactivité chimique par groupes de trois (*triades*). Le caractère bidimensionnel de l'actuelle classification périodique (structure en **lignes** et **colonnes**) fut proposé par Peter KREMERS, puis John NEWLANDS, chimiste anglais, découvrit qu'en classant par masse atomique les différents éléments, chaque élément avait les mêmes propriétés que celui disposé huit cases avant (NEWLANDS parla de *loi des octaves*). Une nouvelle étape était franchie. En 1868, le chimiste allemand Julius Lothar MEYER élabora un premier tableau périodique mais ne publia son travail qu'en 1870. Ce retard laissa le nom de MENDELEIEV à la postérité puisqu'en 1869 le chimiste russe présenta son tableau périodique des éléments. L'énorme succès de MENDELEIEV provient du caractère prédictif de son travail. En effet la classification proposée était incomplète et présentait un certain nombre de cases vides : éléments non découverts mais pour lesquels il était déjà possible de prévoir certaines caractéristiques physico-chimiques et la réactivité chimique. Ce fut le cas du germanium, découvert en 1886, ou encore celui du gallium découvert en 1875. Il fallut attendre 1913 et les travaux du théoricien hollandais Anton van den BROEK pour préférer un classement en numéro atomique Z plutôt qu'en masse atomique. Cette hypothèse fut validée la même année par les travaux de Henry MOSELEY sur les rayons X.

5.2 Aspect général de la classification périodique

La classification périodique des éléments répertorie tous les éléments chimiques connus, classés par **numéro atomique** Z croissant.

Périodicité des propriétés

L'idée fondatrice de la classification périodique des éléments est de mettre en évidence les **similitudes de comportement chimique** des éléments lorsque le numéro atomique croît. Considérons par exemple les trois métaux que sont le lithium ($Z = 3$), le sodium ($Z = 11$) et le potassium ($Z = 19$). Ces métaux sont tous les trois moins denses que l'eau, ils sont mous (sectionnés par un simple couteau) et possèdent une température de fusion basse (au-dessous de 200 °C). Ils sont tous les trois très réactifs vis-à-vis de l'eau (ils conduisent à des hydroxydes solides, blancs, translucides et corrosifs) :

$$\begin{array}{lclcll} 2\ \text{Li (s)} & + & 2\ \text{H}_2\text{O}\ (\ell) & = & 2\ \text{LiOH (s)} & +\ \text{H}_2\ \text{(g)} \\ 2\ \text{Na (s)} & + & 2\ \text{H}_2\text{O}\ (\ell) & = & 2\ \text{NaOH (s)} & +\ \text{H}_2\ \text{(g)} \\ 2\ \text{K (s)} & + & 2\ \text{H}_2\text{O}\ (\ell) & = & 2\ \text{KOH (s)} & +\ \text{H}_2\ \text{(g)} \end{array}$$

Le magnésium ($Z = 12$), le calcium ($Z = 20$), le strontium ($Z = 38$) et le baryum ($Z = 56$) possèdent eux aussi une réactivité analogue. Ils s'enflamment notamment de façon violente en présence de dioxygène pour former des oxydes cristallins et fortement ioniques (la liaison qui maintient la cohésion de la phase solide est une force d'origine électrostatique) :

$$\begin{array}{lclcl} 2\,\mathrm{Mg\,(s)} & + & \mathrm{O_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{MgO\,(s)} \\ 2\,\mathrm{Ca\,(s)} & + & \mathrm{O_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{CaO\,(s)} \\ 2\,\mathrm{Sr\,(s)} & + & \mathrm{O_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{SrO\,(s)} \\ 2\,\mathrm{Ba\,(s)} & + & \mathrm{O_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{BaO\,(s)} \end{array}$$

Le fluor ($Z = 9$), le chlore ($Z = 17$), le brome ($Z = 35$) et l'iode ($Z = 53$) sont des éléments présents sous forme moléculaire X_2 sous $p = 1$ bar et aux températures usuelles. Ils possèdent une réactivité voisine, en s'associant par exemple avec le sodium pour former des solides selon les réactions suivantes :

$$\begin{array}{lclcl} 2\ \mathrm{Na\,(s)} & + & \mathrm{F_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{NaF\,(s)} \\ 2\ \mathrm{Na\,(s)} & + & \mathrm{Cl_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{NaCl\,(s)} \\ 2\ \mathrm{Na\,(s)} & + & \mathrm{Br_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{NaBr\,(s)} \\ 2\ \mathrm{Na\,(s)} & + & \mathrm{I_2\,(g)} & = & 2\ \mathrm{NaI\,(s)} \end{array}$$

En disposant les éléments par **numéro atomique** croissant, les propriétés chimiques évoluent régulièrement pour subir une brusque discontinuité. À partir de cette discontinuité les propriétés évoluent de façon analogue à la série précédente : il apparaît une **périodicité** des propriétés. Ce profil répétitif est mis en évidence par la structure en **lignes** et **colonnes** de la classification périodique. Chaque **ligne** (ou **période**) constitue une série d'éléments au sein de laquelle les propriétés évoluent régulièrement, le passage à la ligne suivante traduit la discontinuité du comportement chimique (et marque le début d'une nouvelle série, voisine de la précédente). Tous les éléments chimiques possédant une réactivité analogue se retrouvent par conséquent dans une **même colonne** (appelée aussi famille ou encore groupe). L'actuelle forme de la classification périodique est présentée à la figure 2.21 page 104.

Lecture de la classification périodique

La forme de la classification périodique la plus usitée comporte **dix-huit colonnes** (numérotées de 1 à 18). À ce stade, considérons le numéro de colonne comme moyen d'identification, nous verrons plus loin que le numéro de colonne renseigne sur le nombre d'électrons engagés dans la réactivité de l'élément chimique.

La colonne 1 constitue la famille des **métaux alcalins**, dans la colonne 2 sont rencontrés les **métaux alcalino-terreux**. La colonne 16 regroupe les **chalcogènes**. Dans la colonne 17 sont regroupés les **halogènes**. La colonne la plus à droite (colonne 18) contient les **gaz nobles** (ou **gaz rares**), caractérisés par leur très faible réactivité chimique. Les éléments des colonnes 1 et 2 d'une part et des colonnes 13 à 18 d'autre part sont les *éléments des groupes principaux*.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

FIGURE 2.21 – Classification périodique des éléments

Les éléments rencontrés entre les colonnes 3 et 12 assurent la transition entre les deux ensembles d'éléments dits principaux. À ce titre ils sont qualifiés d'**éléments de transition** (ou **métaux de transition**). L'abondance naturelle de ces éléments est très variable (très importante pour le fer ou le titane, très faible pour le rhénium, l'hafnium ou l'iridium).

Notons une particularité : pour des raisons de lisibilité, les éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 58 et 71 d'une part et entre 90 et 103 d'autre part, sont regroupés en bas de tableau. Chacune de ces deux séries regroupe des éléments aux propriétés chimiques très semblables. Les éléments de la première série sont qualifiés de **lanthanides** (ou de terres rares) tandis que les éléments de la deuxième série sont les **actinides** (éléments radioactifs dont la plupart ne sont pas rencontrés à l'état naturel).

5.3 Métaux et non-métaux, métalloïdes

Le caractère **métallique** est associé à des propriétés physiques particulières :

- une bonne conduction électrique et thermique ;
- matériaux malléables (possibilité d'obtention de feuillets par laminage) ;
- matériaux ductiles (possibilité d'obtention de fils) ;
- leur résistivité électrique est proportionnelle à la température ;
- les oxydes métalliques ne sont pas volatils et ont des températures de fusion élevées.

Les métaux et les non-métaux occupent des places bien distinctes au sein de la classification périodique (comme en témoigne la figure suivante). Les non-métaux sont situés du côté droit dans la partie supérieure et sont séparés des métaux par une ligne zigzag. Les éléments situés à la frontière interviennent dans des corps simples dont le comportement est différent de celui des corps simples typiquement métalliques et de celui des non-métaux. Ce sont des solides plus ou moins brillants, cassants et qui ont de moindres capacités conductrices (électricité, chaleur) que les métaux. À ce titre ils sont qualifiés de **métalloïdes**.



Notons que le silicium et le germanium sont fréquemment utilisés dans l'industrie pour la fabrication de transistors, à cause de leurs propriétés de conduction particulières.

Remarquons que le caractère métallique augmente globalement de droite à gauche sur une ligne et de haut en bas sur une colonne (voir figure 2.22 page 106).

5.4 Configuration électronique et classification périodique

La structure actuelle de la classification périodique des éléments s'appuie sur la mécanique quantique et l'écriture de la configuration électronique de l'atome.

Lignes et colonnes

La classification périodique rassemble tous les éléments chimiques connus, **classés par numéro atomique** Z **croissant**. Le mode de construction obéit au principe de l'*aufbau* (mot allemand signifiant *construction par empilement*). Ceci signifie que l'on obtient les configurations électroniques des éléments en ajoutant successivement des électrons dans les orbitales atomiques (dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI).

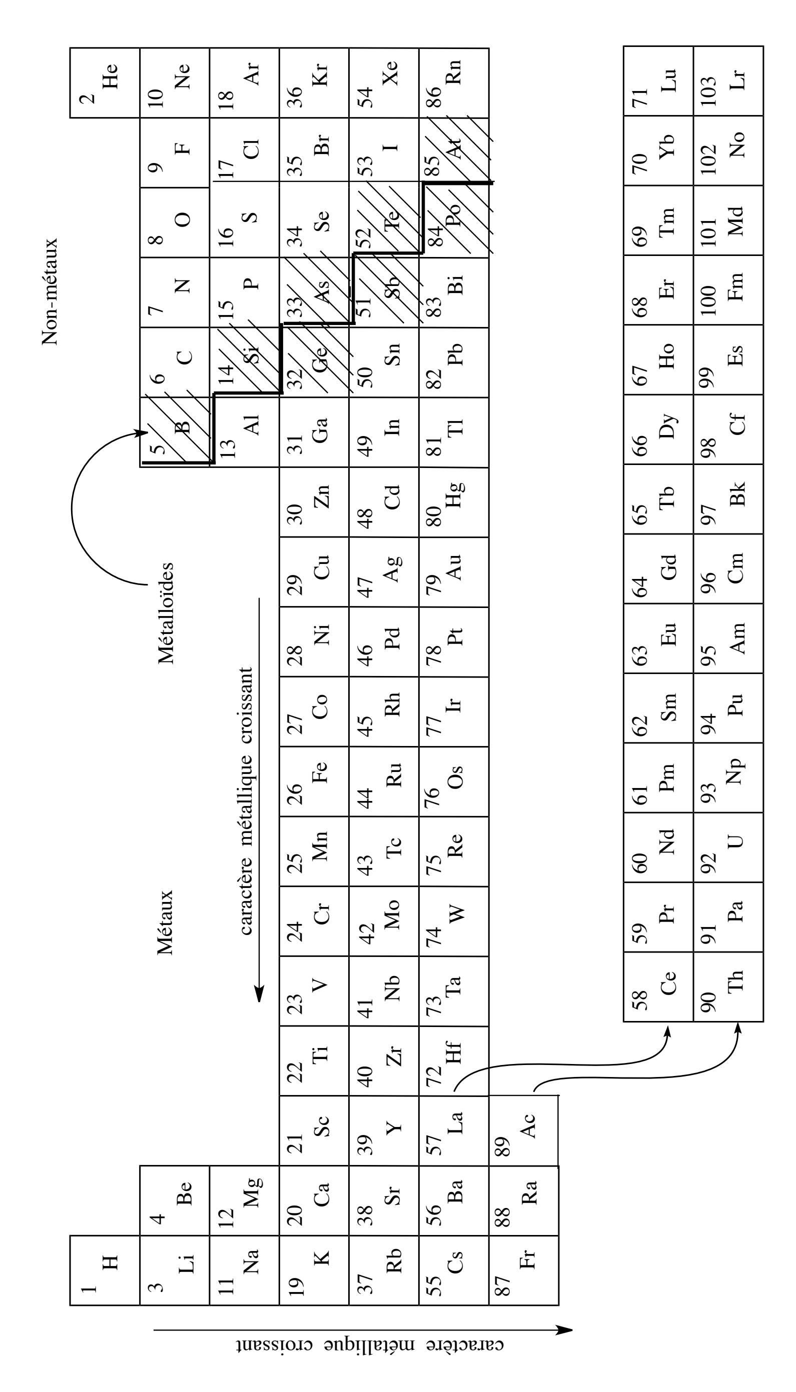


FIGURE 2.22 – Classification périodique et caractère métallique

Chaque **ligne** de la classification (ou période) est associée à un nombre quantique principal n : la n-ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale ns et finit par le remplissage de l'orbitale np. Chaque **colonne** (ou famille) rassemble des éléments possédant souvent la même structure électronique de valence (un même nombre d'électrons de valence occupant le même type d'orbitales). Dans la mesure où les électrons de valence gouvernent le comportement des éléments chimiques, les éléments situés dans une même colonne possèdent des propriétés chimiques comparables. Ainsi le lithium Li ($Z = 3$) et le potassium K ($Z = 19$) sont situés sur une même colonne : le lithium a pour configuration électronique :

$$1s^2\,2s^1 \qquad \text{ou} \qquad [\text{He}]\,2s^1$$

et le potassium a pour configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1 \qquad \text{ou} \qquad [\text{Ar}]\,4s^1.$$

Ces deux éléments ont une structure de valence comparable : un seul électron dans une orbitale de type s. De même le fluor F ($Z = 9$) et le chlore Cl ($Z = 17$) appartiennent à une même colonne : le fluor a pour configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^5 \qquad \text{ou} \qquad [\text{He}]\,2s^2\,2p^5$$

et le chlore a pour configuration électronique :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5 \qquad \text{ou} \qquad [\text{Ne}]\,3s^2\,3p^5.$$

Ces deux éléments ont une structure de valence identique : 2 électrons dans une orbitale s et 5 électrons dans des orbitales p . Le magnésium Mg ($Z = 12$) et le chlore Cl ($Z = 17$) appartiennent à une même ligne. Leurs configurations s'écrivent respectivement $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Le niveau $n = 3$ est en cours de remplissage dans les deux cas : ces deux éléments appartiennent à la troisième ligne.



L'hélium fait une légère exception au principe de construction des colonnes. Malgré sa structure électronique $1s^2$, il est situé dans la même colonne que des éléments possédant une structure de valence terminée par 6 électrons p (gaz rares). L'hélium He, du fait du caractère saturé de sa sous-couche $1s$ possède des propriétés semblables à celles des gaz rares, ce qui motive ce choix.

Construction des trois premières périodes

La **première période** associée au nombre $n = 1$ est très simple, elle ne comporte que deux éléments chimiques qui correspondent au remplissage de la seule orbitale pour laquelle $n = 1$: l'orbitale $1s$. L'hydrogène a la configuration électronique $1s^1$ et l'hélium possède une configuration électronique $1s^2$. La sous-couche $1s$ mais aussi la couche $n = 1$ sont alors saturées, le remplissage de l'orbitale $2s$ doit débuter pour poursuivre ($n = 2$), et par conséquent s'accompagner d'un passage à la deuxième période (deuxième ligne). La **deuxième période** débute par le lithium (configuration électronique $[\text{He}]\,2s^1$), le béryllium (configuration électronique $[\text{He}]\,2s^2$) puis se poursuit par le remplissage progressif des orbitales $2p$

(bore, carbone, azote, fluor et néon). Le néon termine la ligne (configuration électronique $1s^2\,2s^2\,2p^6$). la couche $n = 2$ est alors complète, la construction de la classification se poursuit par le remplissage d'une orbitale $3s$ et donc par un passage à la troisième ligne. La **troisième période** est complétée de façon rigoureusement identique à la deuxième période (remplissage successif des orbitales $3s$ et $3p$). La ligne débute par le sodium (configuration électronique $[\mathrm{Ne}]\,3s^1$) et se termine par l'argon (configuration électronique $[\mathrm{Ne}]\,3s^2\,3p^6$).

Éléments de transition

La **quatrième période** débute par le remplissage de la sous-couche $4s$ avec le potassium K (configuration électronique $[\mathrm{Ar}]\,4s^1$) et le calcium Ca (configuration électronique $[\mathrm{Ar}]\,4s^2$). Elle se termine par le remplissage de la sous-couche $4p$ (du gallium Ga jusqu'au krypton Kr). Entre ces deux groupes d'orbitales se situe une **série de transition** qui correspond à l'occupation progressive des orbitales $3d$. Une série de transition est rencontrée à chaque fois que le remplissage d'une sous-couche $n' < n$ a lieu après celui de l'orbitale ns. Ici, le remplissage des orbitales $3d$ intervient après celui de l'orbitale $4s$ mais avant celui des orbitales $4p$; dans la classification périodique ceci se manifeste par l'intercalation d'un groupe de 10 éléments (du scandium Sc au zinc Zn) dans la quatrième ligne : il s'agit de la première série des métaux de transition. Ce groupe de 10 éléments correspond aux 10 électrons qui peuvent occuper les 5 orbitales d.

Définition

Un élément de transition correspond au remplissage partiel d'une orbitale d ou f pour l'atome ou pour un ion usuel de l'élément

Ainsi,

- le titane, de configuration de valence $3d^3\,4s^2$ est un élément de transition (il appartient à la première série des métaux de transition à cause de son orbitale $3d$ non saturée) ;
- le cobalt, de configuration de valence $3d^7\,4s^2$ est aussi un élément de la première série des métaux de transition ;
- le zinc, de configuration de valence $3d^{10}\,4s^2$, n'est pas selon la définition proposée un métal de transition (l'ion Zn^{2+} a la configuration $3d^{10}\,4s^0$).

La structure de la **cinquième période** est identique à celle de la quatrième période. Elle débute par le remplissage de la sous-couche $5s$ et se termine par celui de la sous-couche $5p$. Entre ces deux groupes d'orbitales s'intercale une **série de transition** (deuxième série des métaux de transition) correspondant au remplissage des orbitales $4d$. Les exceptions aux règles de remplissage se multiplient à cause de la proximité énergétique des orbitales $4d$ et $5s$ (cas de Nb, Mo, Ru, Rh, Pd et Ag). La **sixième période** est plus complexe : elle débute par le remplissage de l'orbitale $6s$, se termine par celui des orbitales $6p$ mais voit l'intercalation de deux **séries de transition** (correspondant au remplissage des orbitales $4f$ et $5d$). Le groupe de 14 éléments correspondant au remplissage des orbitales f suit immédiatement le lanthane. Il s'agit de la famille des **lanthanides**. Pour des raisons de lisibilité, ce groupe est expulsé hors de la classification et se trouve traditionnellement au bas du tableau. Seule reste dans la classification au niveau de la sixième ligne la troisième série de métaux de tran-

sition, correspondant au remplissage des orbitales 5*d*. Il peut arriver qu'un électron occupe une orbitale 5*d* au lieu d'une orbitale 4*f* dans la famille des lanthanides. Les irrégularités deviennent nombreuses en raison du très faible écart d'énergie (inférieur à 1 eV) entre les orbitales 4*f*, 5*d* et 6*s* (cas de La, Ce, Gd, Pt et Au). La **septième période** n'est pas complète, les exceptions sont légions. Elle débute par le remplissage de l'orbitale 7*s*. Un groupe de 14 éléments suit immédiatement l'actinium et correspond au remplissage des orbitales 5*f* : il s'agit de la famille des **actinides** qui est expulsée au bas de la classification, à l'instar des lanthanides. La classification se termine par des élements dont la sous-couche 6*d* est en cours de remplissage.



Tous les membres de la famille des actinides sont **radioactifs** (propriété du noyau atomique). En fait, à l'exception du plutonium Pu qui se trouve à l'état de traces, les éléments au-delà de l'uranium U (éléments transuraniens) ne se rencontrent pas à l'état naturel et sont synthétisés dans les réacteurs nucléaires. Ils possèdent une durée de vie parfois très courte (inférieure à la seconde).

Notons qu'en réalité, au sein des actinides et des éléments du groupe 6*d*, le remplissage est plus erratique. En raison de la proximité énergétique des orbitales 5*f* et 6*d*, il n'est pas facile de prédire, à partir de la seule connaissance des numéros atomiques, la configuration électronique de l'état fondamental.

Structure en blocs

Il est intéressant de faire apparaître quatre **blocs** d'orbitales dans la classification périodique (comme le montre la figure 2.23), en fonction de la nature des **électrons de valence** rencontrés dans chaque élément.

- Le premier bloc regroupe les éléments de configuration s^1 et s^2 et correspond donc aux deux premières colonnes. Il s'agit du **bloc** *s*.
- Le deuxième bloc, qualifié de **bloc** *p* rassemble les éléments de configuration p^n. Il débute à la deuxième ligne par le bore et se termine par le néon. Ce bloc se poursuit verticalement dans le reste de la classification.
- Le troisième bloc ou **bloc** *d* s'insère entre le bloc *s* et le bloc *p*. Il s'étend actuellement sur quatre lignes (dernière ligne incomplète) et correspond à des sous-couches *d* en cours de remplissage.
- Le quatrième bloc ou **bloc** *f* est regroupé en bas de classification périodique et s'intercale à partir de la troisième période d'éléments de transition *d*. Il est constitué de deux lignes (lanthanides et actinides).

Notons que la configuration électronique obéissant rigoureusement à la règle de KLECHKOWSKI, même si elle ne correspond pas toujours à la configuration réelle (c'est-à-dire expérimentale), permet de **placer très rapidement** un élément dans la classification périodique à partir de la seule donnée du numéro atomique. Ainsi pour le cuivre Cu ($Z = 29$), la règle de KLECHKOWSKI fournit la configuration :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^9$$

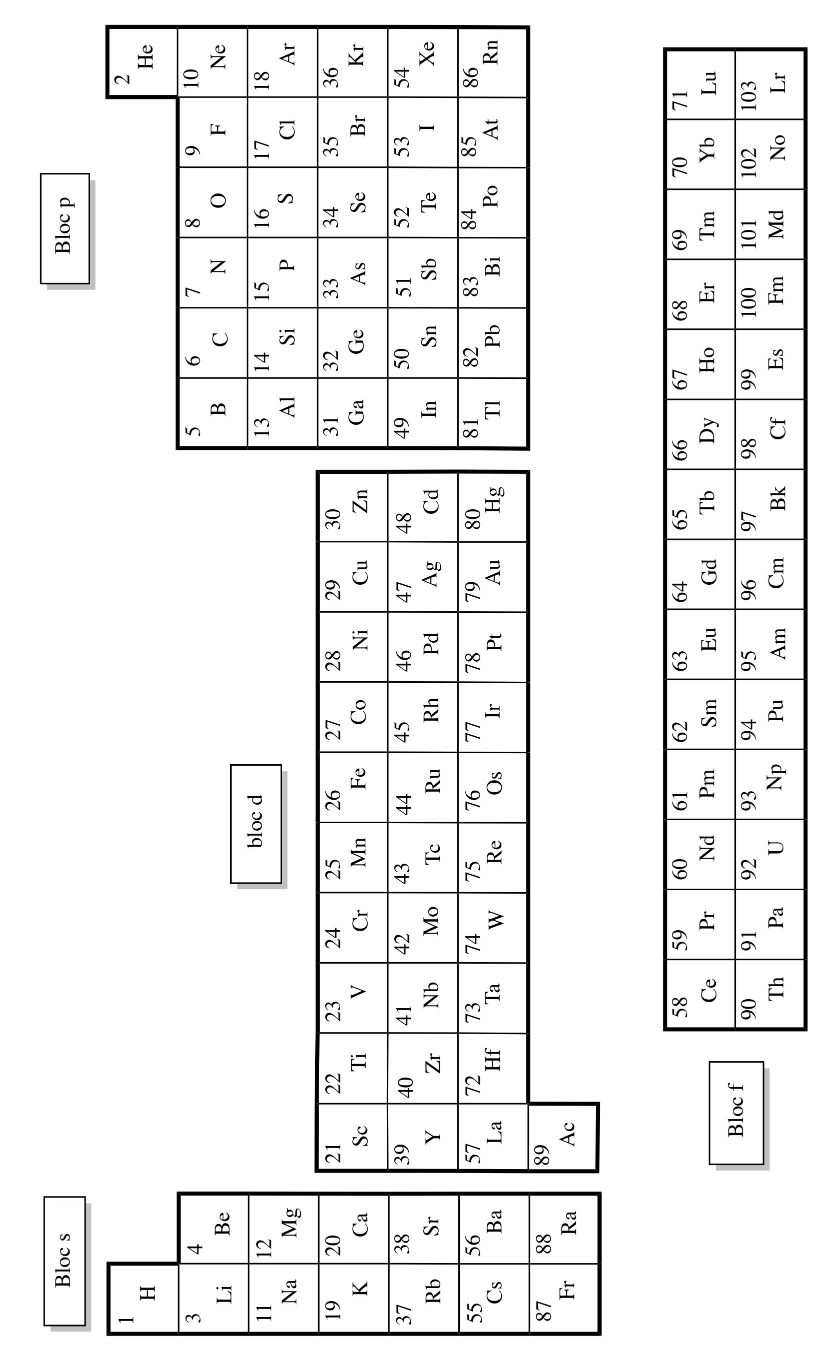


FIGURE 2.23 – Structure en blocs

qui permet de situer l'élément cuivre à la quatrième ligne (car la valeur maximale de n est 4) et à la neuvième colonne du bloc d (car l'exposant de $3d$ est 9). Le cuivre est donc situé à la onzième colonne de la classification périodique alors que la configuration expérimentalement observée est $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^1$.

6 Évolution de quelques propriétés atomiques

6.1 Énergie d'ionisation et affinité électronique

Définitions des deux grandeurs considérées

Définition

L'énergie de première ionisation de X est l'énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de l'atome X. Elle est associée au processus :

$$X\,(\mathrm{g}) \quad = \quad X^+\,(\mathrm{g}) \quad + \quad \mathrm{e}^-\,(\mathrm{g})$$

avec X^+ et e^- infiniment séparés et sans énergie cinétique.

L'énergie de n-ième ionisation est l'énergie nécessaire à l'arrachement du n-ième électron à l'état gazeux à partir de l'ion $X^{(n-1)+}$. Elle est donc associée au processus :

$$X^{(n-1)+}\,(\mathrm{g}) \quad = \quad X^{n+}\,(\mathrm{g}) \quad + \quad \mathrm{e}^-\,(\mathrm{g}).$$

L'énergie de première ionisation est notée I_1 ou encore EI_1. Elle est quelquefois qualifiée (de façon abusive) de **potentiel d'ionisation**. Expérimentalement, une méthode spectroscopique permet de mesurer les énergies d'ionisation : cette énergie correspond à celle de la longueur d'onde la plus courte du spectre d'émission ou du spectre d'absorption de l'atome étudié. Notons qu'une énergie d'ionisation est une grandeur **positive** : il faut fournir de l'énergie pour ioniser un atome. Les énergies d'ionisations suivantes (deuxième, troisième ionisation...) sont toujours plus élevées que l'énergie de première ionisation.

Définition

L'énergie d'attachement électronique E_{att} de l'atome X est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour fixer un électron et réaliser :

$$X\,(\mathrm{g}) \quad + \quad \mathrm{e}^-\,(\mathrm{g}) \quad = \quad X^-\,(\mathrm{g}).$$

L'énergie d'attachement électronique E_{att} est généralement négative ; son opposé est fréquemment utilisé, il s'agit de l'**affinité électronique** $AE = -E_{\mathrm{att}}$.



L'affinité électronique est souvent exprimée en eV (elle se rapporte alors à un seul atome) tandis que l'énergie d'ionisation peut plus fréquemment être rencontrée en $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ (elle concerne alors une mole d'atomes). Il est indispensable de savoir

réaliser une conversion d'unités : $1\ \text{eV} = 1{,}6.10^{-19}$ J, le résultat est exprimé en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ après multiplication par la constante d'AVOGADRO $\mathscr{N}_A = 6{,}02.10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Évolutions observées dans la classification périodique

Le tableau 2.2 montre l'évolution de l'énergie de première ionisation (en eV) dans la classification périodique.

Retenons que **l'énergie de première ionisation augmente globalement de gauche à droite sur une ligne et augmente de bas en haut dans une colonne.** Nous accepterons que de gauche à droite sur une ligne de la classification périodique, les électrons de valence se révèlent de plus en plus liés au noyau et sont de plus en plus difficilement arrachés pour conduire à un cation. Notons toutefois l'existence d'anomalies, notamment entre Be et B, N et O ou encore entre Mg et Al, P et S... La plus petite énergie de première ionisation est rencontrée dans le césium (bas-gauche de la classification périodique) tandis que la plus grande valeur est rencontrée dans l'angle supérieur droit (vers He). Autrement dit il faut relativement peu d'énergie pour ioniser les atomes voisins du césium et beaucoup plus pour ioniser les atomes des éléments voisins de He. Les faibles valeurs de l'énergie d'ionisation des éléments de l'angle inférieur gauche du tableau périodique sont une contribution à leur fort caractère réducteur (par exemple Cs, tout comme K ou encore Na, réagit violemment sur l'eau en provoquant une réduction en dihydrogène).

1 **H** 13,6		⟵ bloc d ⟶						2 **He** 24,6
3 **Li** 5,4	4 **Be** 9,3		5 **B** 8,3	6 **C** 11,3	7 **N** 14,3	8 **O** 13,6	9 **F** 17,4	10 **Ne** 15,8
11 **Na** 5,4	12 **Mg** 9,3		13 **Al** 8,3	14 **Si** 11,3	15 **P** 14,3	16 **S** 13,6	17 **Cl** 17,4	18 **Ar** 15,8
19 **K** 5,4	20 **Ca** 9,3		31 **Ga** 8,3	32 **Ge** 11,3	33 **As** 14,3	34 **Se** 13,6	35 **Br** 17,4	36 **Kr** 15,8
37 **Rb** 5,4	38 **Sr** 9,3		49 **In** 8,3	50 **Sn** 11,3	51 **Sb** 14,3	52 **Te** 13,6	53 **I** 17,4	54 **Xe** 15,8

TABLE 2.2 – Évolution de l'énergie de première ionisation dans la classification périodique

D'un point de vue propriétés chimiques, il est aussi possible de relier cette faible énergie d'ionisation au caractère métallique des éléments de la gauche du tableau périodique. À l'état solide, un métal est microscopiquement modélisé par une armature de cations immergés dans une *mer* d'électrons très mobiles ; un tel solide n'est envisageable qu'avec des atomes

facilement ionisables. Les éléments de la droite du tableau périodique, manifestant une forte énergie d'ionisation, ne présentent pas un caractère métallique.

Notons enfin que les énergies d'ionisation suivantes (deuxième, troisième ionisation...) présentent au sein de la classification périodique une évolution similaire à celle observée pour les énergies de première ionisation. L'affinité électronique AE de l'atome X est définie comme l'opposé de l'énergie d'attachement électronique E_{att}. E_{att} est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction :

$$X\text{ (g)} \quad + \quad \text{e}^-\text{ (g)} \quad = \quad X^-\text{ (g)}.$$

Cette définition montre que plus il est facile de fixer un électron à un atome X (à l'état gazeux), plus l'affinité électronique AE est élevée. L'évolution de l'affinité électronique AE dans le haut du tableau périodique est fournie dans le tableau 2.3 (en eV), elle témoigne d'un signe souvent positif (et donc d'une énergie d'attachement souvent négative).

La tendance générale qui se dessine dans le tableau périodique (à l'exception des gaz rares) est une augmentation de l'affinité électronique AE dans la partie supérieure droite de la classification périodique (avec une augmentation de gauche à droite sur une ligne *entre les colonnes 13 et 18*). Une quasi-stagnation (à quelques exceptions près) de l'affinité électronique AE est observée le long d'une même colonne. L'affinité électronique est maximale dans la région des halogènes (colonne 17). Cette forte affinité électronique est une contribution à un **fort pouvoir oxydant** : un halogène comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode a une forte tendance à **capter un électron**. Notons l'intervention d'une anomalie dans la colonne de l'azote : l'affinité électronique AE est anormalement petite. Ceci est expliqué dans le cadre du modèle quantique de l'atome polyélectronique. Les évolutions de l'affinité électronique AE sont plus erratiques que celles de l'énergie d'ionisation. Il est difficile de se hasarder à des prédictions plus précises qui ne relèveraient que de la conjecture.

1 **H** 0,75		⟵ bloc d ⟶						2 **He** −0,21
3 **Li** 0,62	4 **Be** −0,18		5 **B** 0,28	6 **C** 1,26	7 **N** −0,07	8 **O** 1,46	9 **F** 3,40	10 **Ne** −0,30
11 **Na** 0,55	12 **Mg** −0,21		13 **Al** 0,46	14 **Si** 1,38	15 **P** 0,75	16 **S** 2,08	17 **Cl** 3,62	18 **Ar** −0,36
19 **K** 0,50	20 **Ca** −1,93		31 **Ga** 0,30	32 **Ge** 1,21	33 **As** 0,81	34 **Se** 2,02	35 **Br** 3,37	36 **Kr** −0,40
37 **Rb** 0,49	38 **Sr** −1,51		49 **In** 0,30	50 **Sn** 1,20	51 **Sb** 1,05	52 **Te** 1,97	53 **I** 2,69	54 **Xe** −0,43

TABLE 2.3 – Évolution de l'affinité électronique dans la classification périodique

Échelles d'électronégativité

La première échelle présentée est certainement la plus intuitive ; elle est basée sur le principe qu'une forte affinité pour les électrons sera associée à une **énergie d'ionisation** élevée (il est difficile d'expulser un électron) mais aussi à une forte **affinité électronique** (il est facile d'apporter un électron supplémentaire). La première échelle présentée moyenne les deux tendances, il s'agit de l'échelle de MULLIKEN. L'électronégativité de l'atome X est proportionnelle à la demi-somme de l'énergie d'ionisation EI et de l'affinité électronique AE :

$$\chi_M = k\frac{EI + AE}{2}.$$

Notons la difficulté qui consiste à réaliser une application numérique à partir de cette relation. En effet les grandeurs à manipuler ne sont pas exactement les simples énergie d'ionisation et affinité électronique présentées plus haut mais des grandeurs qui tiennent compte des liaisons de l'atome avec ses voisins. En conséquence on ne cherchera pas à retrouver par des calculs trop élémentaires les valeurs numériques indiquées par MULLIKEN, mais on acceptera qu'un traitement adéquat de données s'appuyant de façon non évidente sur les concepts d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique permet d'établir cette échelle. Une deuxième échelle, elle aussi intuitive, est l'échelle d' ALLRED-ROCHOW : si l'atome X est électronégatif, il aura tendance à attirer fortement un électron excédentaire. Ainsi dans cette deuxième échelle, l'électronégativité χ est une fonction affine de la force d'attraction qu'exercerait dans une description en physique classique (non quantique) le noyau sur un électron ajouté au cortège électronique. L'électronégativité χ s'écrit :

$$\chi_{AR} = k'\frac{Z^*}{r^2} + C$$

où k' et C sont des constantes, r est le rayon de l'atome étudié et Z^* la charge du noyau, ressentie par l'électron ajouté au cortège électronique (la charge Z^* est calculée à partir de règles empiriques (les règles de SLATER) qui tiennent compte de la présence d'électrons entre le noyau et l'électron ajouté). La dernière échelle d'électronégativité est la plus utilisée par les chimistes (notamment en chimie organique). Elle a été introduite en 1932 par Linus PAULING qui avait remarqué que les liaisons $A-B$ sont plus solides que la valeur attendue à partir d'une moyenne des liaisons $A-A$ et $B-B$. L'échelle proposée utilise des données sur les énergies de liaison. L'énergie de liaison AB est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour rompre la liaison AB, elle est notée D_{AB}. Dans l'échelle de PAULING la différence d'électronégativité entre les atomes A et B suit la relation :

$$|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}|^2 = k''(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}.D_{BB}})$$

où k'' est une constante, D_{AA}, D_{BB} et D_{AB} sont conformément à la notation évoquée plus haut les énergies de liaison AA, BB et AB. Notons que la constante k qui apparaît dans la définition de l'échelle de MULLIKEN et les constantes k' et C qui apparaissent dans la définition d'ALLRED-ROCHOW sont choisies de façon à fournir $\chi = 2,2$ pour l'hydrogène, valeur qui est à la base de la première échelle de PAULING.

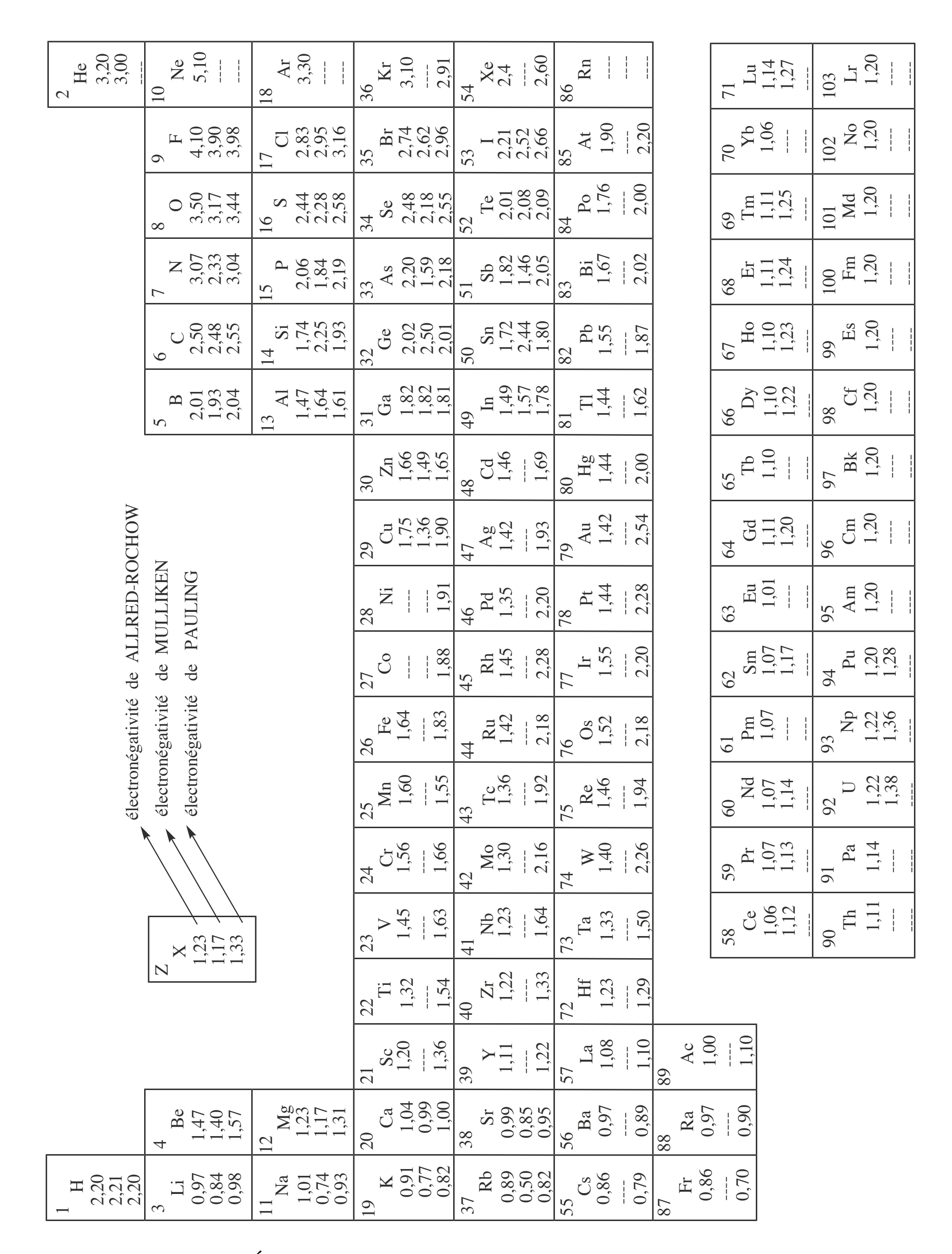


FIGURE 2.24 – Évolution de l'électronégativité dans la classification périodique

Évolution dans le tableau périodique

La figure 2.24 indique l'évolution de l'électronégativité (dans les trois échelles évoquées) au sein du tableau périodique. De façon générale l'**électronégativité** croît lors d'un déplacement de gauche à droite sur une ligne ainsi que de bas en haut sur une colonne du tableau périodique. L'élément le plus électronégatif est le **fluor**, l'élément le moins électronégatif (qualifié alors d'*électropositif*) est le **césium**. Tous les halogènes ont une forte tendance à capter un électron (l'anion a alors la structure du gaz noble le plus proche) : ils manifestent une **forte électronégativité**. À l'opposé, tous les métaux de la gauche du tableau (Li, Na...) sont **très faiblement électronégatifs** (ils sont dits *électropositifs* par opposition) : ils auront au contraire tendance à perdre des électrons. Notons que l'hydrogène fait exception à cette évolution et possède une électronégativité voisine de celle du carbone. Ce résultat est important en chimie organique.

Utilisation de l'électronégativité

La notion d'électronégativité permet souvent de justifier la réactivité de certaines molécules. La très large majorité des substances rencontrées en chimie (et notamment en chimie organique) est constituée de **corps composés** (qui contiennent plusieurs éléments chimiques différents, par opposition aux **corps simples** qui ne contiennent qu'un seul élément chimique). Certaines propriétés de ces corps composés sont prévisibles, ou du moins justifiables, à partir de l'analyse de la différence d'électronégativité des atomes constituant la substance étudiée.

Ainsi les électrons liant deux atomes d'électronégativité très différente se situent préférentiellement sur l'atome d'électronégativité la plus élevée, conférant à la liaison un caractère **polaire** voire **ionique** (la polarité des molécules est étudiée au chapitre 3 (*Modèle de* LEWIS *des molécules et des ions*).

7 Étude de quelques familles de la classification

7.1 Les éléments du bloc *s*

Les éléments du bloc *s* sont les éléments des deux premières colonnes de la classification périodique. Ils sont partagés entre les **métaux alcalins** (première colonne, un électron externe) et les **métaux alcalino-terreux** (deuxième colonne, deux électrons de valence). Remarquons que l'hydrogène est évidemment un non-métal et n'entre pas dans le cadre de ce paragraphe. Les éléments du bloc *s* possèdent un ou deux électrons externes peu liés du fait de leur **faible électronégativité**, ce qui leur confère un caractère métallique ainsi qu'une forte réactivité chimique (**rôle réducteur**). Les éléments de la première colonne (alcalins) ont tendance à perdre un électron pour former le cation monochargé correspondant. Les éléments de la deuxième colonne (alcalino-terreux) ont quant à eux tendance à former le cation doublement chargé, correspondant à une double ionisation. Nous pouvons citer à titre d'exemple les ions Li^+, Na^+ et K^+ correspondant aux atomes de lithium, sodium et potassium ayant perdu un électron. Les ions Mg^{2+}, Ca^{2+} ou encore Sr^{2+} correspondent pour leur part à des atomes de magnésium, calcium et strontium ayant perdu deux électrons. Du point de vue de la réactivité chimique, tous les éléments de la première colonne réagissent violemment avec l'eau, en la

réduisant en dihydrogène. Ainsi, la réduction de l'eau par le potassium s'écrit :

$$2\ K\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O\ (\ell) \quad = \quad 2\ K^+\ (aq) \quad + \quad 2\ HO^-\ (aq) \quad + \quad H_2\ (g).$$

Les éléments de la deuxième colonne (à l'exception du béryllium) **réduisent** aussi l'eau mais d'une façon beaucoup moins violente. Ces métaux ont tendance à former des **oxydes**.

Définition

Un oxyde est un composé de formule M_xO_y dans lequel chacun des atomes ou ions oxygène est lié directement et exclusivement à un atome ou un ion d'un autre élément.

Tous les éléments du bloc *s* forment des **oxydes** solides fortement **ioniques** : c'est-à-dire que dans le cristal (solide du type MO ou M_2O) l'oxygène est pratiquement rencontré à l'état d'ion oxyde O^{2-} tandis que le métal est sous forme de cation M^+ ou M^{2+}. Ce phénomène s'explique facilement en considérant la forte différence d'électronégativité entre l'élément oxygène et les éléments du bloc *s* : O a eu tendance à capter les électrons que le métal avait naturellement tendance à perdre. Par suite de la présence d'ions O^{2-} (fortement basiques) et de l'absence de propriétés acides des cations, ces oxydes sont qualifiés d'**oxydes basiques** : ils réagissent sur l'eau en captant un proton et en formant des hydroxydes. Ainsi l'oxyde de lithium Li_2O(s) ($2Li^+O^{2-}$) agit sur l'eau selon la réaction :

$$Li_2O\ (s) \quad + \quad H_2O\ (\ell) \quad = \quad 2\ Li^+\ (aq) \quad + \quad 2\ OH^-\ (aq).$$

Notons l'existence d'oxydes analogues formés à partir des ions calcium et des ions magnésium : oxyde de calcium CaO(s) ($Ca^{2+}O^{2-}$) et oxyde de magnésium MgO(s) ($Mg^{2+}O^{2-}$). Le béryllium occupe une position particulière car possédant l'énergie d'ionisation la plus élevée de la colonne, son caractère métallique est le moins marqué. L'oxyde BeO engageant le béryllium n'est pas aussi ionique que ses congénères et manifeste à la fois des propriétés acides et basiques : il est **amphotère**.

7.2 Les éléments du bloc *p*

Métaux du bloc *p*, formation d'oxydes

Certains éléments du bloc *p* manifestent un caractère **métallique**. Rappelons que la frontière séparant métaux et non-métaux traverse le bloc *p* de façon diagonale. Les métaux du bloc *p* ont tendance à former des cations très chargés (citons à titre d'exemple les ions Al^{3+} et Sn^{4+}). Ils interviennent dans des oxydes présentant à la fois un caractère acide (dû à la présence de cations très chargés) et basique (présence d'ions O^{2-}) : ces oxydes sont dits **amphotères**. Ainsi l'oxyde d'aluminium Al_2O_3(s) réagit sur l'eau en se comportant à la fois comme un **acide** et une **base**. Les réactions rencontrées sont :

$$Al_2O_3\ (s) \quad + \quad 3\ H_2O\ (\ell) \quad = \quad 2\ Al^{3+}\ (aq) \quad + \quad 6\ HO^-\ (aq)$$

pour le comportement basique mais aussi :

$$Al_2O_3\ (s) \quad + \quad 7\ H_2O\ (\ell) \quad = \quad 2\ [Al(OH)_4]^-\ (aq) \quad + \quad 2\ H_3O^+\ (aq)$$

pour le comportement acide. Il est possible de noter que l'aluminium se comporte d'une façon similaire au béryllium. La ressemblance entre deux éléments voisins de façon diagonale est rencontrée dans plusieurs cas du tableau périodique. Le terme de *parenté diagonale* est parfois utilisé (une tentative d'explication de cette constatation peut avancer que l'électronégativité augmente de gauche à droite sur une ligne, diminue de haut en bas sur une colonne et stagne par conséquent sur une diagonale).

Non-métaux du bloc p, formation d'oxydes

Les éléments placés à droite de la frontière évoquée ci-dessus sont des non-métaux. Ils donnent naissance à des **oxydes covalents** (l'atome d'oxygène est lié par liaison covalente) en raison d'une électronégativité comparable entre l'oxygène et l'élément lié. Citons les exemples du dioxyde et du trioxyde de soufre (SO_2 et SO_3) ou encore du monoxyde et du dioxyde de carbone (CO et CO_2). Les oxydes sont alors des composés gazeux moléculaires et non des solides ioniques. Les halogènes manifestent un rôle particulier dans ce bloc *p*.

Halogènes

Les atomes d'halogène (souvent notés X) possèdent sept électrons sur leur couche externe. Ils ont tendance à capter un électron et à se présenter sous forme d'anions halogénure X^- (X est un atome **fortement électronégatif**). Les halogènes rencontrés en chimie sont le fluor, le chlore, le brome et l'iode. L'astate est un élément radioactif qui se désintègre rapidement (son isotope le plus stable $^{210}_{85}At$ a une durée de demi-vie de 8,3 h seulement). Les halogènes peuvent établir des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons) aussi bien que des liaisons ioniques. Ils établissent par exemple des liaisons covalentes en formant des molécules de dihalogènes X_2 (molécules possédant un pouvoir très **oxydant**) :

- difluor F_2 : gaz jaune pâle (très oxydant) ;
- dichlore Cl_2 : gaz jaune-vert ;
- dibrome Br_2 : liquide rouge-brun ;
- diiode I_2 : solide violacé.

Notons que les états physiques donnés sont ceux rencontrés pour une température $T = 298$ K et une pression $p = 1$ bar. En combinaison avec des éléments très électropositifs, les halogènes forment des solides ioniques : citons les sels halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux de type NaCl (Na^+Cl^-), KF (K^+F^-), CaF_2 ou encore $MgCl_2$. Le caractère **oxydant** est de plus en plus marqué lorsqu'on montre la colonne de la classification périodique. Ce résultat est à corréler avec l'évolution de **l'électronégativité** des atomes.

Gaz rares ou gaz nobles

Les gaz rares ou gaz nobles constituent la dernière colonne du tableau périodique. Ces éléments possèdent huit électrons sur leur couche externe. Ils manifestent une faible réactivité chimique et sont rencontrés la plupart du temps à l'état atomique. L'hélium He provient en grande partie de gisements de gaz naturel et est utilisé comme réfrigérant ou comme diluant de gaz dans des atmosphères artificielles. Le néon et l'argon sont utilisés dans les ampoules à incandescence en raison de leur inertie chimique, de leur caractère non-corrosif et de leur spectre d'émission particulier (appartenant au spectre visible). Seuls le xénon et le krypton

peuvent manifester une réactivité chimique : il est possible de les associer à d'autres atomes, notamment oxygène et halogènes, pour former des molécules du type XeO_3 (composé explosif), XeF_4 ou XeF_6.

7.3 Les éléments du bloc *d*

Tous les éléments du bloc *d* sont des métaux. Les éléments situés à gauche du groupe ont des propriétés voisines de celles des métaux du bloc *s* tandis que les éléments situés à droite s'apparentent plutôt aux métaux du bloc *p*. Pour cette raison ils sont qualifiés de **métaux de transition**. Les métaux du bloc *d* forment souvent plusieurs types de cations responsables d'une réactivité chimique riche et variée. Par exemple, le fer donne naissance aux cations Fe^{2+}, Fe^{3+} ; le cuivre forme les ions Cu^{2+} ou Cu^{+} et le cobalt les ions Co^{2+} et Co^{3+}. Ces cations sont très souvent **paramagnétiques** : ils ont un comportement particulier dans un champ magnétique. Cette propriété est généralement à relier à la présence d'électrons célibataires (sous-couche *d* incomplète). Notons aussi que les cations des métaux de transition sont généralement colorés en solution aqueuse et ont tendance à s'associer à des molécules ou à des ions sous forme d'édifices de centre métallique (appelés **complexes** ou **ions complexes**). Ainsi les ions Cu^{2+} en milieu aqueux apparaissent bleus. En réalité, il s'agit d'un édifice de centre Cu^{2+} associant six molécules d'eau et de formule $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (ion complexe). Les oxydes de métaux de transition sont quelquefois acides (en raison de cations métalliques très chargés, ils occasionnent une solution acide par contact avec l'eau). C'est notamment le cas de CrO_3(s) qui réagit sur l'eau selon :

$$2\ CrO_3\ (s) \quad + \quad 3\ H_2O\ (\ell) \qquad = \qquad Cr_2O_7^{2-}\ (aq) \quad + \quad 2\ H_3O^+\ (aq).$$

Ce caractère est d'autant plus marqué que le cation est fortement chargé. Ainsi des oxydes comme MoO_3(s) ou encore Mn_2O_7(s) se révèlent acides.


Toutes les tendances d'oxydes sont rencontrées chez les éléments du bloc *d* : lorsque les cations sont peu chargés (+1 ou +2), la présence des ions O^{2-} assure un comportement basique notable pour l'oxyde. Ainsi Cu_2O(s) ou NiO(s) sont des oxydes basiques, ZnO(s) est pour sa part un oxyde amphotère.

8 Mise en œuvre expérimentale

Quelques expériences simples permettent d'illustrer les principales propriétés chimiques des éléments, en fonction de leur position dans la classification périodique. Des éléments situés dans une même colonne manifestent des propriétés voisines alors que les propriétés chimiques évoluent fortement le long d'une ligne.

8.1 Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène

Sodium et magnésium : éléments du bloc *s*

Le sodium est préalablement chauffé dans un creuset (bec Bunsen). Lors de son introduction dans un flacon rempli de dioxygène, il brûle en dégageant des fumées blanches. Si le fond du

flacon contient une petite quantité d'eau et de phénolphtaléine (solution incolore), les fumées blanches disparaissent et la solution vire au rose. La réaction d'oxydation fournit Na_2O(s) et Na_2O_2(s) (fumées blanches) selon les réactions :

$$2\ Na\ (s) \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \quad = \quad Na_2O\ (s)$$

et :

$$2\ Na\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad Na_2O_2\ (s).$$

Notons que Na_2O_2(s) est un peroxyde qui contient l'ion O_2^{2-}. Le caractère basique des oxydes formés est mis en évidence par la coloration de la phénolphtaléine (virage au rose en milieu basique). La réaction de Na_2O(s) avec l'eau s'écrit :

$$Na_2O\ (s) \quad + \quad H_2O\ (\ell) \quad = \quad 2\ Na^+\ (aq) \quad + \quad 2\ HO^-\ (aq).$$

La même réaction est menée avec un ruban de magnésium. La réaction est beaucoup plus vive (flamme éblouissante et très riche en ultra-violets dont il faut se protéger en ne regardant pas le ruban en combustion et en portant des lunettes de protection). Il se produit la réaction de combustion :

$$2\ Mg\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad 2\ MgO\ (s).$$

Le caractère basique de l'oxyde est mis en évidence par la coloration de la phénolphtaléine. La réaction engageant l'oxyde de magnésium et l'eau s'écrit :

$$MgO\ (s) \quad + \quad H_2O\ (\ell) \quad = \quad Mg^{2+}\ (aq) \quad + \quad 2\ HO^-\ (aq).$$

Carbone et soufre : éléments du bloc *p*

Un flacon est préalablement rempli de dioxygène gazeux (et d'une petite quantité d'eau). Un creuset rempli de soufre est enflammé puis plongé dans le flacon. La réaction a lieu beaucoup plus vivement que dans l'air. Une obturation du flacon avec une membrane en caoutchouc témoigne d'un effet ventouse (le flacon ne doit pas être en verre trop mince). La réaction de combustion s'écrit :

$$S\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad SO_2\ (g).$$

L'effet ventouse est expliqué par la forte solubilité de SO_2(g) dans l'eau. Le dioxyde de soufre possède des propriétés décolorantes (il décolore l'indigo, les encres à stylo, les fleurs colorées...). Un morceau de papier pH trempé dans la solution du flacon témoigne d'un caractère acide : SO_2(g) se dissout dans l'eau sous forme d'acide sulfureux H_2SO_3. Notons qu'il se forme aussi au cours de la combustion une petite quantité de trioxyde de soufre SO_3 (fumées blanches, peu solubles dans l'eau). La réaction est réitérée avec un morceau de fusain (C(s)) préalablement porté au rouge (bec Bunsen) et tenu par un support. L'incandescence se révèle plus vive dans le flacon de dioxygène. Le même effet ventouse est constaté que lors de l'expérience utilisant le soufre. La réaction de combustion s'écrit :

$$C\ (s) \quad + \quad O_2\ (g) \quad = \quad CO_2\ (g).$$

Le dioxyde de carbone se dissout très facilement dans l'eau sous forme CO_2,H_2O (quelquefois noté H_2CO_3 et appelé acide carbonique). Un test au papier pH montre facilement le caractère acide de la solution.

8.2 Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux

Les éléments de la première colonne manifestent un **fort caractère réducteur** (tendance à céder un électron). Un petit morceau de sodium convenablement coupé et essuyé est introduit dans un cristallisoir à demi plein d'eau et dans lequel on a préalablement ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine. Le morceau de sodium se déplace alors vivement à la surface de l'eau (phénomène de caléfaction) et s'enflamme en donnant une flamme jaune. Une traînée rose apparaît (caractéristique d'un milieu basique) au passage du morceau de sodium. La réaction qui a lieu engage le sodium et l'eau : si la même expérience est réalisée en recouvrant l'eau d'une couche d'huile, le morceau de sodium se positionne à l'interface entre les deux liquides et s'enflamme, ce qui témoigne de l'action de l'eau et non du dioxygène de l'air. Lors de cette réaction, le sodium réduit l'eau en dihydrogène selon l'équation :

$$\mathrm{Na\,(s)} \quad + \quad \mathrm{H_2O\,(\ell)} \quad = \quad \mathrm{Na^+\,(aq)} \quad + \quad \mathrm{HO^-\,(aq)} \quad + \quad \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)}.$$

L'apparition d'un milieu basique est indiquée par la phénolphtaléine. L'expérience peut aussi être menée en utilisant un morceau de calcium (situé dans la deuxième colonne). Lors de la manipulation, le morceau de calcium tombe au fond du cristallisoir et il se dégage du dihydrogène (facile à recueillir avec une éprouvette par déplacement d'eau). La phénolphtaléine permet une nouvelle fois de montrer le caractère basique de la solution. La réaction de réduction de l'eau par le calcium (alcalino-terreux) s'écrit :

$$\mathrm{Ca\,(s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H_2O\,(\ell)} \quad = \quad \mathrm{Ca^{2+}\,(aq)} \quad + \quad 2\,\mathrm{HO^-\,(aq)} \quad + \quad \mathrm{H_2\,(g)}.$$

8.3 Propriétés chimiques des dihalogènes et des halogénures

Au sein de la classification périodique, les halogènes sont rencontrés en fin de ligne tandis que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux se situent en début de ligne. Les dihalogènes manifestent des propriétés **oxydantes** (tendance à capter des électrons).

Dichlore gazeux, diiode solide

De la poudre d'aluminium (limaille) est placée dans le coude d'un tube en U. Un bec Bunsen assure le chauffage de la poudre d'aluminium. Un flux de dichlore gazeux parcourt le tube en U et se trouve au contact de l'aluminium chauffé : des fumées blanches apparaissent. La réaction qui a lieu est une réaction d'oxydation de l'aluminium en chlorure d'aluminium $AlCl_3$(s) (fumées blanches) selon la réaction :

$$\mathrm{Al\,(s)} \quad + \quad \frac{3}{2}\,\mathrm{Cl_2\,(g)} \quad = \quad \mathrm{AlCl_3\,(s)}.$$

De façon analogue, le mélange de paillettes de diiode et de poudre d'aluminium additionné d'une goutte d'eau (catalyseur) conduit à une réaction très violente (formation de AlI_3(s)), la réaction n'est pas toujours immédiate.

Comparaison du pouvoir oxydant des dihalogènes

Il est possible de comparer expérimentalement le pouvoir oxydant des dihalogènes. Les dihalogènes X_2 sont plus solubles en phase apolaire type heptane qu'en solution aqueuse. Au

contraire, les composés ioniques comme Na^+X^- sont fortement solubles en phase aqueuse. Le dibrome dans l'heptane présente une couleur orange tandis que le diiode dans l'heptane présente une couleur violette. On réalise les mélanges suivants et on agite. On observe les couleurs des phases supérieures (phase heptane) après chaque agitation.

- Solution aqueuse d'iodure de potassium KI + dibrome dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de bromure de potassium KBr + diiode dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de chlorure de potassium KCl + dibrome dans l'heptane. On observe une couleur orange dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de chlorure de potassium KCl + diiode dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.


Nous n'utilisons pas le difluor beaucoup trop réactif et toxique.

Nous analysons les résultats expérimentaux :

- la première expérience montre que le dibrome oxyde les ions iodure en diiode selon le bilan :

$$Br_2 \quad + \quad 2\ I^- \quad = \quad I_2 \quad + \quad 2\ Br^-.$$

- La deuxième et la troisième expérience montrent que le diiode n'oxyde pas les ions bromure et que le dibrome n'oxyde pas les ions chlorure.
- La quatrième expérience montre que le diiode n'oxyde pas les ions chlorure.

Le dibrome se révèle donc meilleur oxydant que le diiode, mais le dibrome est moins oxydant que le dichlore. Le diiode est moins oxydant que le dichlore. **Le pouvoir oxydant est donc croissant dans la liste** I_2 – Br_2 – Cl_2.

Nous observons que le pouvoir oxydant des dihalogènes X_2 évolue de la même façon que l'électronégativité des atomes X : plus on monte dans une colonne de la classification périodique, plus l'électronégativité augmente.

Solutions aqueuses de dichlore et de diiode

Les dihalogènes manifestent aussi leurs propriétés oxydantes en solution aqueuse. Une solution contenant Cl_2 dissous est appelée eau de chlore. Le diiode (solide violacé) se solubilise en solution aqueuse contenant des ions iodure I^- sous forme I_3^- et conduit à une solution brune.

Une première expérience consiste à mélanger une petite quantité d'eau de chlore avec une solution (fraîchement préparée) de sulfate de fer(II) (Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)). Les ions Fe^{2+}(aq) sont oxydés en ions Fe^{3+} (aq) tandis que Cl_2(aq) est réduit en ions Cl^-(aq) selon la réaction :

$$Cl_2\ (aq) \quad + \quad 2\ Fe^{2+}\ (aq) \quad = \quad 2\ Cl^-\ (aq) \quad + \quad 2\ Fe^{3+}\ (aq).$$

La présence des ions Fe^{3+}(aq) est mise en évidence par le test caractéristique suivant : des ions thiocyanate SCN^-(aq) sont ajoutés à la solution, la coloration rouge sang caractéristique de l'entité $[FeSCN]^{2+}$(aq) apparaît (Fe^{3+}(aq) se combine à SCN^-(aq) pour former l'ion complexe $[FeSCN]^{2+}$(aq)).

Une deuxième expérience vise à montrer le caractère oxydant d'une solution brune de diiode. Une solution contenant les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est ajoutée à une solution brune de diiode : la coloration brune disparaît. Le diiode a oxydé les ions thiosulfate en ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) selon la réaction :

$$I_2\ (aq) \quad + \quad 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) \qquad = \qquad 2\ I^-\ (aq) \quad + \quad S_4O_6^{2-}\ (aq).$$

Cette réaction est à la base des titrages de solution de diiode.

Propriétés des ions halogénure

Les ions halogénure possèdent des propriétés comparables ; une expérience simple le montre rapidement. Une solution contenant des ions Ag^+(aq) est versée dans trois solutions contenant Cl^-(aq), Br^-(aq) et I^-(aq). Dans les trois cas un solide apparaît : il s'agit d'un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl(s) ou de bromure d'argent AgBr(s) et d'un précipité jaune d'iodure d'argent AgI(s). La réaction générique suivante rend compte de la formation des solides :

$$Ag^+\ (aq) \quad + \quad X^-\ (aq) \qquad = \qquad AgX\ (s) \qquad \text{avec } X \text{ atome halogène.}$$

Une expérience analogue peut être menée en additionnant des ions Pb^{2+}(aq) à des solutions contenant des ions halogénure. Une nouvelle fois trois solides (précipités) apparaissent (blanc pour $PbCl_2$(s) mais jaune vif pour PbI_2(s)). Les réactions de formation s'écrivent :

$$Pb^{2+}\ (aq) \quad + \quad 2\ X^-\ (aq) \qquad = \qquad PbX_2\ (s).$$

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Numéro atomique et nombre de masse, isotopes.
- Aspect ondulatoire de la lumière (fréquence), aspect corpusculaire (énergie).
- Énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.
- Nombres quantiques de l'électron n, ℓ, m ; nombre quantique de spin m_s.
- Règles de KLECHKOVSKI et de HUND. Principe de PAULI.
- Structure en lignes et colonnes de la classification périodique des éléments ; blocs.
- Principe de construction de la classification périodique ; principales familles.
- Énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, évolution dans la classification.
- Électronégativité ; échelles, évolution dans la classification.

SAVOIRS-FAIRE

- Utiliser la notation ${}^{A}_{Z}X$, identifier Z et A pour indiquer la composition du noyau.
- Calculer une masse atomique à partir de l'abondance et de la masse des isotopes.
- Identifier la nature d'une radiation électromagnétique selon son domaine spectral.
- Utiliser la relation $\Delta E = E_p - E_n = \dfrac{hc}{\lambda}$ pour une transition électronique.
- Calculer l'énergie d'ionisation d'un ion hydrogénoïde.
- À partir du nombre quantique n, déterminer les valeurs possibles de ℓ et de m.
- Appliquer la règle de KLECHKOVSKI.
- Remplir chaque orbitale atomique par le nombre d'électrons adéquat.
- Établir la configuration électronique d'un ion à partir de celle de l'atome correspondant.
- Distinguer les électrons de valence et les électrons de cœur.
- Localiser les métaux et les non-métaux dans une classification périodique.
- À partir de la configuration électronique d'un atome, positionner un élément dans la classification.
- À partir de la position d'un élément dans la classification périodique (ligne et colonne), déterminer la configuration électronique d'un atome.
- Prévoir l'électronégativité d'un atome en fonction de la position dans la classification.

MOTS-CLÉS

- isotope
- élément chimique
- quantification de l'énergie
- spectre d'émission
- spectre d'absorption
- transition entre états
- nombres quantiques
- nombre quantique de spin
- principe de PAULI
- règle de KLECHKOVSKI
- règle de HUND
- électrons de cœur
- électrons de valence,
- colonne de la classification

- ligne de la classification
- bloc de la classification
- métaux alcalins
- métaux alcalino-terreux
- éléments de transition
- halogènes
- gaz nobles
- lanthanides
- actinides
- électronégativité.

Activité documentaire : les radionucléides

Depuis leur découverte il y a environ un siècle, les nucléides jouent un rôle important dans notre société contemporaine lorsqu'ils peuvent participer à des réactions nucléaires spontanées ou des réactions nucléaires provoquées. Nos connaissances en physique du noyau de l'atome et en cinétique sont suffisantes pour pouvoir interpréter de nombreux documents relatifs à leurs utilisations et à leurs comportements dans divers phénomènes.

Les réactions de fissions nucléaires

Stabilité des noyaux

Les noyaux des atomes sont des édifices où les nucléons (protons et neutrons) sont liés entre eux.

Énergie de liaison par nucléon

Pour séparer les nucléons d'un noyau, il est nécessaire de fournir une énergie appelée énergie de cohésion du noyau. Lorsque cette énergie est divisée par le nombre de nucléons, on obtient une grandeur appelée énergie de liaison par nucléon. La mesure de cette énergie pour les noyaux connus montre que les noyaux les plus stables sont ceux qui contiennent environ 60 nucléons (noyau de fer et de nickel) avec un peu plus de neutrons que de protons. Les noyaux de faible masse atomique et les noyaux de masse atomique élevée sont moins stables. Cette variation de l'énergie de liaison explique l'existence de réactions de fusion nucléaire pour les noyaux légers et de réactions de fission pour les noyaux massifs. Ces transformations nucléaires sont à l'œuvre dans les bombes thermonucléaires (appelées parfois bombe H) pour les réactions de fusion et dans les centrales nucléaires pour les réactions de fission. Contrairement à la désintégration radioactive, ces réactions nucléaires ne sont pas spontanées mais provoquées par un agent extérieur au noyau, très souvent un neutron. L'existence de nucléides fissiles, c'est-à-dire qui peuvent donner des réactions de fission, est un élément important de la production d'énergie dans nos sociétés modernes.

Rapport neutron/proton

Le rapport du nombre de neutrons au nombre de protons dans un noyau qui assure la stabilité maximale à un noyau évolue lentement avec l'augmentation du nombre

de masse. Pour les noyaux légers, la rapport qui assure la stabilité maximale est voisin de 1 ; il croît ensuite régulièrement avec l'augmentation du numéro atomique et atteint environ 1,4 pour les noyaux les plus massifs. Les noyaux qui s'écartent de cet optimum sont radioactifs et évoluent de façon à satisfaire la condition locale de stabilité.

Ceux qui contiennent un « excès » de neutron présentent une radioactivité β^- afin de faire décroître le rapport neutron/proton :

$$^{1}_{0}\text{n} \quad = \quad ^{1}_{1}\text{p} \; + \; ^{0}_{-1}\text{e} \; + \; \overline{\nu}_{\text{e}}$$

Ceux qui contiennent un "défaut" de neutron présentent une radioactivité β^+ afin de faire croître le rapport neutron/proton :

$$^{1}_{1}\text{p} \quad = \quad ^{1}_{0}\text{n} \; + \; ^{0}_{1}\text{e} \; + \; \nu_{\text{e}}$$

Le nucléide $^{235}_{92}$U

C'est un des rares nucléides fissiles. La réaction observée est l'absorption d'un neutron suivie de la rupture du noyau initial en deux noyaux de masse plus faible, appelés fragments, et de l'émission de quelques neutrons. Cette réaction nucléaire s'écrit :

$$^{235}_{92}\text{U} \; + \; ^{1}_{0}\text{n} \quad = \quad 2\text{ fragments} \; + \; x\,^{1}_{0}\text{n}$$

x est un entier égal à 2 ou 3. Ce processus de fission n'est pas unique. Plusieurs noyaux peuvent se former. Les neutrons émis ont une énergie voisine de 2 MeV, essentiellement sous forme d'énergie cinétique qui est ensuite transférée à l'ensemble du cristal auquel appartiennent les atomes initialement à l'état d'atomes d'uranium. Cela se traduit par une augmentation de température. On pourra convertir cette énergie en grandeur molaire et constater que l'énergie libérée est 10^6 fois plus élevée qu'une réaction chimique usuelle. Rappelons, à titre de comparaison, que le transfert thermique dégagé par la combustion d'une mole de carbone graphite avec une mole de dioxygène pour conduire à la formation d'une mole de dioxyde de carbone est de 393 kJ.

Sources naturelles du nucléide fissile $^{235}_{92}$U

L'uranium naturel contient deux isotopes : le nucléide $^{238}_{92}$U (teneur 99,28 %) et le nucléide $^{235}_{92}$U (teneur 0,72 %). Il y a aussi des quantités infimes de $^{234}_{92}$U. Il existe aussi trois nucléides artificiels fissiles produits dans des réacteurs nucléaires. Des deux isotopes naturels de l'uranium, seul le nucléide $^{235}_{92}$U est fissile. L'uranium se trouve à l'état naturel sous forme oxydée dans l'uraninite de formule U_3O_8 et la carnotite $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2{,}3H_2O$.

La question de l'indépendance énergétique d'un pays est liée à la maîtrise des technologies afférentes (par exemple l'industrie nucléaire), mais il faut tout de même disposer des ressources naturelles. Actuellement, les mines d'uranium qui alimentent les centrales nucléaires françaises sont localisées au Niger.

Fonctionnement d'un réacteur nucléaire

Réaction en chaîne

Le principe d'un réacteur nucléaire est d'utiliser une réaction nucléaire provoquée, puis ensuite entretenue par l'émission des neutrons produits lors de la fission. Le but recherché est que les neutrons émis lors d'une fission servent dans une réaction ultérieure. Or les neutrons produits n'ont pas les propriétés adéquates pour être absorbés par des noyaux voisins : ils sont trop énergétiques, trop rapides.

Pour entretenir la réaction nucléaire, il faut :

a) augmenter la probabilité de capture par augmentation de la teneur en isotope fissile dans le matériau utilisé ;
b) ralentir les neutrons pour que la probabilité de capture soit augmentée ;
c) avoir un rapport volume/surface de l'échantillon suffisant pour ne pas trop perdre de neutrons par rayonnement à travers la surface qui délimite l'échantillon.

Faire fonctionner une centrale nucléaire, c'est faire un choix de différents paramètres qui assurent une réaction en chaîne stable. Si le taux de neutrons émis qui donnent une nouvelle réaction nucléaire est trop élevé, la chaîne diverge et la réaction est explosive : c'est la situation recherchée dans une bombe nucléaire à fission (bombe A). Si le taux est trop faible, la réaction en chaîne s'arrête et la centrale ne fonctionne pas.

Combustible nucléaire

Satisfaire les contraintes précédentes conduit à des choix technologiques.

Teneur en nucléide fissile

De très nombreuses centrales fonctionnent avec un combustible nucléaire enrichi en isotope $^{235}_{92}U$. Par des processus complexes, la teneur en isotope fissile est portée de 0,72 % (teneur naturelle) à environ 3 %. Cette augmentation qui semble modeste nécessite des opérations complexes et des installations industrielles de haute technologie.

Plusieurs procédés ont été mis au point. Une possibilité est de transformer l'uranium contenu dans les minerais en hexafluorure d'uranium(VI) UF_6. La vitesse de diffusion d'un gaz à travers une paroi poreuse est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la masse molaire du gaz (loi de GRAHAM). Lorsqu'un mélange gazeux constitué de $^{235}_{92}UF_6$ et $^{238}_{92}UF_6$ est soumis à diffusion gazeuse, les deux molécules ne traversent pas les parois poreuses à la même vitesse et le gaz recueilli est de teneur isotopique différente du gaz soumis à diffusion. On pourra calculer le rapport des vitesses de diffusion en calculant le rapport des masses des deux molécules soumises à diffusion. En répétant le processus de nombreuses fois, on obtient un enrichissement isotopique notable. On pourra comparer le nombre de barrière de diffusion à prévoir pour passer du taux de 0,72 % à un taux de 2 % dans le cas d'un rendement idéal prévu par la loi de GRAHAM aux 1400 étapes de l'usine du Tricastin.

Formulation chimique

Les conditions physiques qui règnent dans un réacteur nucléaire sont des températures et des pressions élevées. Évacuer l'énergie thermique dégagée par les réactions nucléaires impose le choix d'un fluide caloporteur. Un choix technologique possible est l'eau liquide sous pression : $\theta = 323$ °C et $p = 155$ bar dans les réacteurs nucléaires PWR (les plus répandus en France). Le combustible fissile contient l'élément chimique uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 contenu dans une enveloppe métallique qui évite la dispersion de matériaux radioactifs dans le fluide caloporteur et qui assure un bon transfert thermique entre le combustible nucléaire et le fluide caloporteur. La température à l'intérieur des barreaux atteint 2500 °C. Le choix du dioxyde d'uranium s'explique par la température de fusion élevée (2800 °C) de celui-ci et sa bonne tenue mécanique à l'irradiation par les neutrons. Le choix du métal constituant l'enveloppe est guidé essentiellement par la résistance à la corrosion (ce métal est en contact avec l'eau à haute température) et le comportement vis-à-vis du flux de neutrons (bonne tenue mécanique et faible absorption des neutrons). Le choix s'est porté sur un alliage de zirconium.

Contrôle du flux de neutrons

Les neutrons émis par la réaction de fission de l'uranium $^{235}_{92}U$ ont une énergie cinétique élevée (neutrons rapides) qui rend peu probable leur capture par un autre noyau. Le fonctionnement en continu du réacteur nécessite l'emploi de matériaux qui doivent favoriser le ralentissement des neutrons sans les absorber : ces neutrons ralentis sont appelés neutrons lents ou neutrons thermiques. Différents choix sont possibles : le graphite, l'eau ou l'eau lourde (D_2O). Faiblement absorbante et très bon ralentisseur, cette dernière permet l'emploi d'uranium naturel (ce qui évite la phase coûteuse d'enrichissement). Malheureusement, ce modérateur est aussi le plus cher. Le modérateur utilisé en pratique est donc l'eau normale et comme celle-ci à un pouvoir absorbant notable, le combustible doit être enrichi.

Formation du nucléide $^{239}_{94}Pu$

Lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire, le nucléide $^{238}_{92}U$ se transforme, par absorption d'un neutron, en un nucléide fissile, le plutonium $^{239}_{94}Pu$ selon la séquence :

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5\text{ min}]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,35\text{ jours}]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \xrightarrow[2,4.10^4\text{ ans}]{\alpha}$$

La plutonium produit donne ensuite des réactions de fission dans le réacteur. Néanmoins, les neutrons thermiques ne sont pas propices à cette transformation et les quantités formées sont limitées dans les réacteurs usuels.

Retraitement du combustible nucléaire

Nécessité du retraitement

Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire résulte d'un équilibre entre teneur en nucléide fissile, ralentissement des neutrons et absorption des neutrons par des noyaux. Lors de son fonctionnement, la disparition des noyaux $^{235}_{92}U$ et l'apparition de nouveaux noyaux aux pouvoirs absorbants différents se traduit donc par une évolution des propriétés du milieu. Il n'est pas possible d'assurer le fonctionnement du réacteur jusqu'à épuisement de l'uranium fissile, malgré sa faible teneur, dans les conditions choisies avec le combustible initial.

En effet, plusieurs produits de fission sont des absorbeurs de neutrons qui vont interrompre la chaîne. il faut donc régulièrement retirer le combustible nucléaire, éliminer les produits de fission, et conditionner à nouveau l'uranium pour un nouvel emploi dans les réacteurs.

La tâche est très ardue. En effet, le combustible partiellement consommé est un système très complexe. C'est un milieu hautement radioactif et donc difficilement manipulable. Il est composé de nombreux éléments chimiques : bien sûr de l'uranium majoritaire mais aussi du plutonium, d'autres transuraniens et une trentaine d'éléments plus légers de nombre de masse compris entre 90 et 100 (éléments de la deuxième ligne du bloc d) et entre 130 et 145 (lanthanides).

L'objectif du retraitement est de séparer les produits toujours fissiles (uranium légèrement enrichi en plutonium) des produits de fission indésirables.

Différentes étapes du retraitement

Le retraitement utilise des procédés chimiques et est désigné par le nom de procédé PUREX (acronyme pour *Plutonium Uranium Recovery by Extraction*).

Refroidissement en piscine

La première étape est un stockage en piscine sous quelques mètres d'eau pendant plusieurs mois pour assurer le refroidissement et la désintégration radioactive des espèces à courte durée de vie.

Extraction liquide/liquide

Le traitement chimique débute par une réaction avec une solution aqueuse d'acide nitrique à 7 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'uranium est solubilisé sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} (nombre d'oxydation $+$VI) et le plutonium sous forme d'ion Pu^{4+}. Ces ions sont ensuite extraits par le tributylphosphate (TBP) dans le dodécane (ou le kérosène, mélange d'alcanes) : le milieu est alors biphasique, la phase aqueuse contient les produits de fission indésirables, la phase organique (dodécane ou kérosène) contient les produits fissiles uranium ou plutonium. Les produits de fission indésirables contenus dans la phase aqueuse sont ensuite conditionnés sous différentes formes en fonction de leur radioactivité. Plusieurs extractions successives sont nécessaires pour

atteindre un degré de pureté suffisant.

Séparation uranium/plutonium

La phase organique est mise en présence d'une phase aqueuse qui contient du sulfamate de fer(II) $Fe(NH_2SO_3)_2$ qui réduit le plutonium(IV) en plutonium(III). Cette transformation s'effectue en phase aqueuse et se traduit par l'extraction du plutonium par la phase aqueuse. Il y a séparation de l'uranium du plutonium, l'uranium restant en phase organique.

Conditionnement du plutonium

Le plutonium(III) est oxydé par l'acide nitrique en plutonium(IV). Celui-ci est ensuite traité par l'acide oxalique HOOC-COOH pour former de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté. Porté à haute température ($\theta > 360$ °C), celui-ci se transforme en oxyde de plutonium(IV). On pourra écrire les différentes réactions mises en jeu lors de ce procédé. Cet oxyde de plutonium est utilisé comme combustible fissile dans les centrales nucléaires.

Conditionnement de l'uranium

La phase organique qui ne contient désormais que de l'uranium est traitée par une solution aqueuse d'acide nitrique à $0{,}2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'ion uranyle est extrait de la phase organique (on utilise des quantités importantes de phase aqueuse). Après évaporation de l'eau, on obtient du nitrate d'uranyle qui est ensuite porté à haute température pour conduire à l'oxyde d'uranium(VI). Celui-ci est ensuite réduit en oxyde d'uranium(IV) qui est alors prêt à être réutilisé comme combustible nucléaire.

La question des déchets nucléaires

Il reste ensuite le problème non réellement résolu à ce jour de stockage plus ou moins définitif de ces déchets radioactifs. Un enfouissement à grande profondeur est prévu. Cela induit à la fois des coûts de stockage probablement très élevés et des résistances notables des populations qui vivront au voisinage de ces sites. Cela suppose d'opérer à grande profondeur (d'où un coût élevé), dans des couches géologiques très stables et à grandes distances des nappes phréatiques.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page	76	Isotopes du carbone
Page	85	Processus d'ionisation
Page	85	Transitions extrêmes d'une série de raies
Page	86	Raies du domaine visible
Page	94	Configuration électronique de l'azote
Page	95	Configuration électronique du fer
Page	97	Détermination des électrons de valence et des électrons de cœur
Page	100	Configurations électroniques des anions
Page	100	Configuration électronique des cations

TESTEZ-VOUS

1. L'atome $^{13}_{6}$C possède dans son noyau :

A ❑ 13 neutrons et 6 protons

B ❑ 7 neutrons et 6 protons

C ❑ 13 protons et 6 neutrons

2. L'énergie d'une radiation de longueur d'onde λ est donnée par :

A ❑ $E = c/h\lambda$

B ❑ $E = hc\lambda$

C ❑ $E = hc/\lambda$

3. Une radiation de longueur d'onde $\lambda =$ 1000 nm appartient au domaine spectral :

A ❑ Infra-rouge

B ❑ Visible

C ❑ Ultra-violet

4. L'énergie (eV) d'un électron dans un ion hydrogénoïde est donnée par :

A ❑ $E = -13,6.Z^2/n^2$

B ❑ $E = -13,6.Z/n^2$

C ❑ $E = -13,6.Z^2/n$

5. Le nombre quantique secondaire ℓ varie :

A ❑ selon : $0 \leq \ell \leq n-1$

B ❑ selon : $0 \leq \ell \leq n$

C ❑ selon : $1 \leq \ell \leq n-1$

6. Soit un électron de nombre quantique $n = 3$. Lequel des triplets (n, ℓ, m) est possible ?

A ❑ $(3,2,3)$

B ❑ $(3,2,-2)$

C ❑ $(3,3,0)$

7. Laquelle des trois configurations électroniques suivantes correspond à un état fondamental ?

A ❑ $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^2$

B ❑ $1s^2 2s^2 3s^2 2p^5$

C ❑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

TESTEZ-VOUS

8. Considérons la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Les électrons de valence sont les électrons :

A ❑ $3d^6 4s^2$

B ❑ $4s^2$

C ❑ $3d^6$

9. L'atome correspondant au troisième alcalino-terreux a pour configuration électronique dans l'état fondamental :

A ❑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

B ❑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

C ❑ $1s^2 2s^2$

10. Un atome dont la configuration dans l'état fondamental s'écrit :
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
correspond à l'élément chimique positionné dans la classification périodique :

A ❑ 4e ligne, 13e colonne

B ❑ 4e ligne, 3e colonne

C ❑ 3e ligne, 3e colonne

11. Un atome dont la configuration dans l'état fondamental s'écrit
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
appartient à la famille des :

A ❑ Métaux alcalino-terreux

B ❑ Halogènes

C ❑ Métaux alcalins

12. Sur une ligne de la classification (de gauche à droite), l'électronégativité :

A ❑ Diminue

B ❑ Reste quasi-constante

C ❑ Augmente

13. Sur une colonne de la classification (de haut en bas), l'électronégativité :

A ❑ Diminue

B ❑ Augmente

C ❑ Reste quasi-constante

2.1 Déplacement isotopique du spectre de l'hydrogène (★)

On a relevé les 4 longueurs d'onde les plus courtes des séries de BALMER pour l'hydrogène (^{1}H) et son isotope naturel le deutérium D (^{2}H).

λ_H / nm	656,279	486,133	434,047	410,174
λ_D / nm	656,100	486,000	433,929	410,062

1. Rappeler la formule de RITZ.

2. On rappelle que la série de BALMER correspond à la désexcitation de l'atome vers le niveau d'énergie E_2 ($n = 2$). Déterminer, avec 5 chiffres significatifs, la constante de RYDBERG R_D pour le deutérium.

3. L'étude quantique de la structure de l'atome conduit à exprimer la constante de RYDBERG en fonction des constantes physiques universelles :

$$R = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c}$$

où e est la charge de l'électron, h la constante de PLANCK, c la vitesse de la lumière et ε_o la permittivité diélectrique du vide. μ est la masse réduite du système et dépend donc de la nature du noyau.
Calculer les constantes de RYDBERG pour l'hydrogène et le deutérium, et comparer avec les résultats expérimentaux (on néglige le défaut de masse du noyau de deutérium, c'est-à-dire que le fait que la masse de celui-ci est légèrement inférieure à la somme des masses d'un proton et d'un neutron).

Données numériques
- charge élémentaire : $e = 1{,}602\,177.10^{-19}$ C
- permittivité diélectrique du vide : $\varepsilon_o = 8{,}854\,187\,82.10^{-12}$ F·m^{-1}
- constante de PLANCK : $h = 6{,}626\,18.10^{-34}$ J·s
- masse de l'électron : $m_e = 9{,}109\,389\,7.10^{-31}$ kg
- masse du proton : $m_p = 1{,}672\,623\,1.10^{-27}$ kg
- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 299\,792\,458$ m·s^{-1}
- charge élémentaire : $e = 1{,}602\,177.10^{-19}$ C

2.2 Configuration électronique et classification périodique (★★)

Soit l'élément $Z = 33$.

1. Donner la configuration fondamentale de l'atome.

2. Replacer l'élément dans la classification périodique : colonne et période, bloc, éléments voisins.

3. Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence.

4. Quelle réactivité chimique peut-on attendre d'un tel élément : nombres d'oxydation extremum, formule de l'hydrure, formules des oxydes (oxygène au nombre d'oxydation −II).

5. Montrer que l'utilisation des règles de KLECHKOVSKI permet de retrouver le numéro atomique de l'élément qui est dans la même colonne et à la période précédente, dans la même colonne et à la période suivante.

2.3 Configuration électronique et classification périodique (★)

Reprendre les questions **1.**, **2.** et **3.** de l'exercice précédent avec $Z = 42$.
Expérimentalement, la configuration électronique réelle est $[\text{Kr}]4d^5\,5s^1$. Commenter.
Préciser les nombres d'oxydations possibles pour cet élément.

2.4 Configuration électronique et énergie d'ionisation (★★)

Le tableau ci-dessous indique les énergies de première ionisation des atomes de béryllium, bore, magnésium et aluminium.

Élément	Be	B	Mg	Al
Numéro atomique Z	4	5	12	13
Énergie d'ionisation / eV	9,3	8,3	7,6	6,0

1. Rappeler l'évolution générale de l'énergie de première ionisation lors d'un déplacement dans une période.

2. Quelle est la configuration électronique des éléments sus-cités ?

3. Comment expliquer simplement l'évolution constatée entre le béryllium et le bore d'une part, le magnésium et l'aluminium d'autre part.

2.5 Règle de HUND et énergie d'ionisation (★★)

1. Rappeler la configuration électronique des éléments azote ($Z = 7$), oxygène ($Z = 8$), phosphore ($Z = 15$) et soufre ($Z = 16$).

2. Appliquer les règles de HUND pour préciser la répartition des électrons dans les orbitales p.

3. Rappeler l'évolution générale de l'énergie d'ionisation constatée lors d'un déplacement dans une période.

4. Comment expliquer que l'énergie d'ionisation de l'azote est supérieure à celle de l'oxygène, que l'énergie d'ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre.

Élément	N	O	P	S
Énergie d'ionisation / eV	14,5	13,6	10,5	10,4

2.6 Électronégativité selon PAULING (★)

L'électronégativité de l'hydrogène selon PAULING vaut $\chi_P = 2,20$. Les différentes énergies de liaison, nécessaires pour calculer les électronégativités de PAULING sont :

Liaison	C–C	H–H	C–H	C–F	H–F	F–F
Énergie de liaison / $kJ{\cdot}mol^{-1}$	346	432	411	485	565	155

Liaison	O–O	C–O	O–H
Énergie de liaison / $kJ{\cdot}mol^{-1}$	142	358	459

Données :

- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
- Charge élémentaire : $e = 1{,}609.10^{-19}$ C

Rappel : la différence l'électronégativité de PAULING de deux atomes X et Y est donnée par :

$$\chi_X - \chi_Y = \sqrt{D_{XY} - \sqrt{D_{XX}D_{YY}}}$$

où l'élément X est reconnu comme étant plus électronégatif que l'élément Y.

1. Convertir toutes les énergies de liaison en électronvolt.

2. En utilisant les données relatives aux liaisons C–C, C–H et H–H, calculer l'électronégativité selon PAULING du carbone $\chi_P(C)$.

3. En utilisant les données relatives aux liaisons F–F, F–H et H–H, calculer l'électronégativité selon PAULING du fluor $\chi_P(F)$. Reprendre le calcul à partir des données relatives aux liaisons C–F, C–C et F–F.

4. Pour calculer l'électronégativité de l'oxygène à partir du tableau, on peut choisir soit les liaisons simples carbone-oxygène, soit les liaisons hydrogène/oxygène. Proposer deux estimations de l'électronégativité de l'oxygène.

5. Comparer les différentes valeurs obtenues à celles de la littérature.

Élément	C	O	F
Électronégativité (PAULING)	2,55	3,44	3,98

2.7 Autour du soufre (d'après CCP) (★)

Dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe dans la 4e colonne du bloc *p* et dans la 3e période.

1. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de soufre ? Quel est le numéro atomique de l'atome de soufre ?

2. Quelles sont les différentes valeurs du nombre quantique secondaire qui correspondent aux électrons de valence de l'élément soufre à l'état fondamental ?

3. Quels sont les nombres d'oxydation extrêmes du soufre ? Quels sont les nombres d'oxydation les plus fréquents ?

2.8 Atome d'argent (d'après Centrale-Supélec) (★)

On donne pour l'argent Ag : $Z = 47$.

1. L'argent présente un seul électron de valence de type *s*. Donner la configuration électronique de l'atome d'argent dans l'état fondamental. Quelle règle de remplissage n'est pas respectée dans ce cas ?

2. En déduire la position de l'argent dans la classification périodique des éléments (numéro de ligne et numéro de colonne).

3. Rappeler la définition des électrons de valence, des électrons de cœur d'un atome. Quels sont les électrons responsables des propriétés chimiques de cet atome ?

4. L'argent possède deux noyaux isotopes principaux : ^{107}Ag et ^{110}Ag. Rappeler la définition des noyaux isotopes. Préciser la composition du noyau des deux isotopes principaux de l'argent.

2.9 Calcium et propriétés chimiques du calcium (Mines de sup) (★)

Pour le calcium Ca, on donne $Z = 20$.

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de calcium Ca et de l'ion Ca^{2+}.

2. Dans quelle colonne de la classification périodique se trouve l'élément calcium ? Quel nom portent les éléments de cette famille chimique ?

3. Dans un cristallisoir rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristallisoir rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux. Quelle est la nature (acide, neutre, basique) de la solution finale ?

4. Écrire l'équation-bilan de la réaction observée. Quel rôle chimique du calcium est ainsi mis en évidence ?

Donnée : phénolphtaléine
- zone de virage : pH= 8 à 10
- coloration forme acide : incolore ; coloration forme basique : rose

2.10 Le bore (Mines-Ponts) (★)

1. Après avoir énoncé les règles permettant de l'établir, donner la configuration électronique de l'atome de bore ($Z = 5$) dans son état fondamental. En déduire les degrés d'oxydation stables du bore. Dans le tableau suivant sont données quelques propriétés caractéristiques des éléments de la colonne du bore :

Élément	Rayon atomique	Énergie de première ionisation / $kJ{\cdot}mol^{-1}$	Électronégativité de PAULING
B	85	801	2,0
Al	125	578	1,6
Ga	130	579	1,8
In	155	558	1,8
Tl	190	589	1,6

2. Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation et celle de l'affinité électronique. Comment évolue globalement l'énergie d'ionisation le long d'une ligne ou d'une colonne du tableau périodique ? (aucune justification n'est demandée).

3. Le bore se démarque des autres éléments de sa colonne, qui sont tous des métaux. Pour cette raison et compte tenu de sa place dans le tableau périodique, il est parfois qualifié de « métalloïde ». Justifier qualitativement ce terme en utilisant les données du tableau précédent

2.11 Atome d'uranium (d'après Centrale-Supélec) (★)

1. L'uranium est un élément qui possède plusieurs noyaux isotopes. Citer deux noyaux isotopes d'un autre élement. Les deux principaux noyaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}U$ et $^{238}_{92}U$ de masses molaires respectives 235,0439 $g{\cdot}mol^{-1}$ et 238,0508 $g{\cdot}mol^{-1}$.

2. Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.

3. La masse molaire de l'uranium naturel est de 238,0289 $g{\cdot}mol^{-1}$. En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

2.12 Séries de BRACKETT et de PASCHEN (★★★)

On s'intéresse dans cet exercice au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. On rappelle que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué par plusieurs séries de raies.
La série de BRACKETT correspond à l'émission de lumière suite à la désexcitation d'électrons vers le niveau d'énergie $n = 4$.
La série de PASCHEN correspond à l'émission de lumière suite à la désexcitation d'électrons vers le niveau d'énergie $n = 3$.

1. Combien de raies de la série de BRACKETT sont situées dans l'intervalle spectral de la série de PASCHEN ?

2. Combien de raies de la série de PASCHEN sont situées dans l'intervalle spectral de la série de BRACKETT ?

3. À quel domaine du spectre appartiennent les raies des séries de BRACKETT et de PASCHEN ?

Données :
1 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m·s^{-1} ; Constante de PLANCK : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J·s

2.13 Spectroscopie (★★)

Des atomes d'hydrogène sont excités à partir de l'état fondamental par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 97{,}5$ nm.

1. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient ce rayonnement ?

2. Quel est le niveau n de l'état obtenu après absorption du rayonnement ?

3. Quelles sont toutes les orbitales atomiques (cases quantiques) correspondant à ce niveau n ? Préciser la valeur de tous les nombres quantiques nécessaires à la description de chacune des cases quantiques.

4. Calculer les longueurs d'onde des différentes radiations que peuvent émettre ces atomes lorsqu'ils se désexcitent à partir du niveau n obtenu.

Données :
1 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m·s^{-1} ; Constante de PLANCK : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J·s

2.14 Série de BALMER (★★)

1. On rappelle que la série de BALMER correspond à la désexcitation de l'électron de l'atome vers le niveau d'énergie caractérisé par le nombre quantique $n = 2$. En déduire les longueurs d'onde extrêmes de la série de BALMER de l'atome d'hydrogène.

2. Calculer (en kJ·mol^{-1}) l'énergie nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène initialement dans son deuxième état excité.

3. On considère toujours un atome d'hydrogène dans son deuxième état excité, il est irradié par un rayonnement de fréquence $\nu = 3{,}32.10^{14}$ Hz, ce rayonnement est-il absorbé ? Justifier clairement. Combien de longueurs d'onde différentes l'atome excité est-il alors en mesure d'émettre ?

4. Calculer la plus grande longueur d'onde que l'ion lithium Li^{2+} dans son troisième état excité ($n = 4$) est en mesure d'émettre, calculer la plus courte longueur d'onde qu'il est en mesure d'absorber. Indiquer dans chaque cas le domaine spectral auquel appartient la radiation.

Données :
1 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m·s^{-1} ; Constante de PLANCK : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J·s ;
Constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} ; Numéro atomique du lithium : $Z = 3$.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.C ; 3.A ; 4.A ; 5.A ; 6.B ; 7.C ; 8.A ; 9.B ; 10.A ; 11.B ; 12.C ; 13.A.

2.1 Déplacement isotopique du spectre de l'hydrogène

1. La formule de RITZ donne le nombre d'onde d'émission sous la forme de la différence de l'inverse de carré d'entiers :

$$\sigma = \mathrm{R} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

où n et p sont des entiers avec $p > n$. La constante de RYDBERG sera notée $\mathrm{R_H}$ pour l'hydrogène et $\mathrm{R_D}$ pour le deutérium.
2. La détermination des constantes de RYDBERG conduit aux *valeurs numériques* :

$$\mathrm{R_H^{exp}} = 10\,970\,960\ \mathrm{m^{-1}} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{R_D^{exp}} = 10\,973\,950\ \mathrm{m^{-1}}$$

le dernier chiffre annoncé n'étant pas significatif eu égard à la précision des mesures.
3. Les applications numériques précises conduisent aux valeurs attendues suivantes :

$$\mathrm{R_H^{theo}} = 10\,967\,230\ \mathrm{m^{-1}} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{R_D^{exp}} = 10\,970\,218\ \mathrm{m^{-1}}.$$

On constate un écart supérieur à la précision des mesures. Une description théorique plus fine de l'atome d'hydrogène est nécessaire ; elle dépasse le cadre de notre travail.

2.2 Configuration électronique et classification périodique

1. L'application de la règle de KLECHKOWSKI conduit à la configuration suivante de l'état fondamental de l'atome de numéro atomique $Z = 33$:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3.$$

2. La sous-couche $4p$ est en cours de remplissage : l'élément appartient donc au bloc p et la présence de trois électrons dans la sous-couche $4p$ montre que l'élément appartient à la quatrième période (= quatrième ligne) et la troisième colonne du bloc p. Dans la même colonne on trouve :
- l'azote N dans la deuxième période ($2s^2 2p^3$) ;
- le phosphore P dans la troisième période ($3s^2 3p^3$) ;
- l'arsenic As dans la quatrième période ($4s^2 4p^3$) : c'est l'élément de numéro atomique 33 ;
- l'antimoine Sb dans la quatrième période ($5s^2 5p^3$).

Dans la même période, se trouvent, de part et d'autre :
- le germanium Ge dans la colonne précédente ($4s^2 4p^2$) ;
- le sélénium Se dans la colonne suivante ($4s^2 4p^4$).

3. Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal maximal et ceux des sous-couches incomplètes : il s'agit ici des électrons $4s$ et $4p$. Il y a donc 5 électrons de valence. Les autres électrons sont les électrons de cœur.
4. Les électrons de valence sont ceux qui sont éventuellement concernés par les réactions chimiques. Si l'arsenic perd des électrons, il perdra probablement 3 électrons (ceux de la sous-couche $4p$) ou

5 électrons (électrons de valence), ce qui correspond aux nombres d'oxydation +III ou +V. Par gain d'électrons, on peut atteindre éventuellement la structure du gaz rare le plus proche, soit la configuration $4s^2 4p^6$ par gain de 3 électrons, ce qui correspond au nombre d'oxydation −III.
Pour la combinaison arsenic/hydrogène, l'hydrogène étant légèrement plus électronégatif que l'arsenic, le nombre d'oxydation de l'arsenic sera positif et égal à +III : l'hydrure d'arsenic a pour formule AsH_3.
Pour la combinaison arsenic/oxygène, l'oxygène étant plus électronégatif que l'arsenic, ce dernier est à un nombre d'oxydation positif. Dans le cas d'oxyde, le nombre d'oxydation de l'oxygène est −II. Pour l'arsenic au nombre d'oxydation +III, la formule de l'oxyde est As_2O_3. Pour l'arsenic au nombre d'oxydation +V, la formule de l'oxyde est de formule As_2O_5
5. L'ordre des niveaux de KLECHKOWSKI est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.
On met ainsi facilement en évidence le nombre d'électrons à ajouter pour passer d'une configuration $ns^x np^y$ à la configuration $(n+1)s^x(n+1)p^y$, soit 8 électrons quand on passe de n=2 à n=3 et 18 électrons quand on passe de $n = 3$ à $n = 4$.

2.3 Configuration électronique et classification périodique

1. L'application de la règle de KLECHKOWSKI conduit à la configuration suivante de l'état fondamental de l'atome de numéro atomique $Z = 42$:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4.$$

2. La sous-couche $4d$ est en cours de remplissage : l'élément appartient donc au bloc d et la présence d'électrons dans la sous-couche $5s$ montre que l'élément appartient à la cinquième période. Les quatre électrons d montrent que cet élément est localisé dans la quatrième colonne du bloc d. Comme cet élément appartient au bloc d, il est établi expérimentalement que les électrons les moins liés sont les électrons s. On préfère donc proposer la configuration électronique qui intègre cette observation, c'est-à-dire :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^4 5s^2.$$

Ce n'est pas encore la configuration observée expérimentalement. Dans la même colonne on trouve :
- le chrome (Cr) dans la première ligne du bloc d ($3d^5 4s^1$) ;
- le molybdène (Mo) dans la deuxième ligne du bloc d($4d^5 5s^1$) : c'est l'élément étudié ;
- le tungstène (W) dans la troisième ligne du bloc d ($4f^{14} 5d^4 6s^2$).

Dans la même période, se trouvent, de part et d'autre :
- le niobium (Nb) dans la colonne précédente ($4d^4 5s^1$) ;
- le technétium (Tc) dans la colonne suivante ($4d^5 5s^2$)

3. Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal maximal et ceux des sous-couches incomplètes : il s'agit ici des électrons $5s$ et $4d$. Il y a donc 6 électrons de valence. Les autres électrons sont les électrons de cœur. Les électrons de valence peuvent participer aux réactions chimiques : le nombre d'oxydation maximal observable sera donc +VI. La configuration électronique observée diffère de celle prévue car la sous-couche $4d$ à moitié remplie est reconnue comme étant un facteur de stabilité. On retrouve ici le même type d'anomalie que celle observée pour le chrome.

2.4 Configuration électronique et énergie d'ionisation

1. Lors d'un déplacement de la gauche vers la droite dans une période, on observe globalement l'augmentation de l'énergie d'ionisation. Cette augmentation n'est pas régulière.
2. L'application de la règle de KLECHKOWSKI à la détermination des configurations électroniques des états fondamentaux des atomes conduit à :
- le béryllium (Be) : $1s^2 2s^2$;

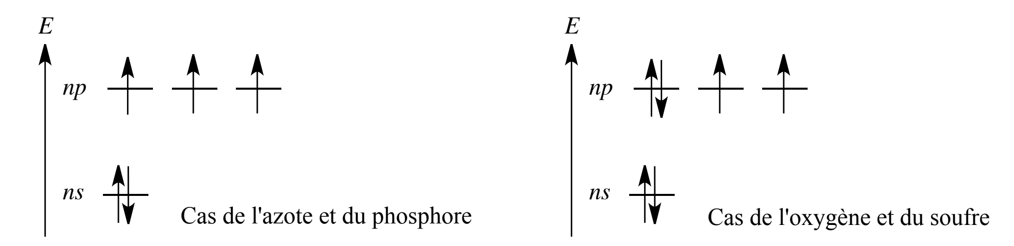
- le bore (B) : $1s^2 2s^2 2p^1$;
- le magnésium (Mg) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$;
- l'aluminium (Al) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

3. Les énergies d'ionisation subissent une discontinuité dans l'évolution car l'électron qui est arraché n'appartient pas à la même sous-couche : il s'agit d'une couche *s* dans le cas du béryllium et du magnésium et d'une couche *p* dans le cas du bore et de l'aluminium. L'énergie d'ionisation diminue quand on passe du béryllium au bore (du magnésium à l'aluminium) car on passe d'une orbitale *s* à une orbitale *p* plus haute en énergie.

2.5 Règle de HUND et énergie d'ionisation

1. L'application de la règle de KLECHKOWSKI à la détermination des configurations électroniques des états fondamentaux des atomes conduit à :
- l'azote (N) : $1s^2 2s^2 2p^3$;
- l'oxygène (O) : $1s^2 2s^2 2p^4$;
- le phosphore (P) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$;
- le soufre (S) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

2. La règle de HUND spécifie que, en cas de sous-couches incomplètes, l'état d'énergie le plus bas est celui où le maximum d'orbitales de la sous-couche incomplète est occupé. Autrement dit, l'appariement de deux électrons est coûteux en énergie. Cette règle, appliquée aux configurations électroniques fondamentales, conduit à proposer l'occupation des orbitales indiquée sur la figure ci-dessous.
Remplissage des orbitales *s* et *p* pour les configurations ns^2 et ns^2np^1



3. L'évolution générale de l'énergie d'ionisation est une augmentation lors d'un déplacement de la gauche vers la droite dans une période.

4. La variation de l'énergie d'ionisation entre azote/oxygène et phosphore/soufre s'explique par le remplissage comparé des orbitales *p*. Dans le cas de l'oxygène et du soufre, l'ionisation conduit au départ d'un électron d'une orbitale doublement occupée. Or l'appariement de deux électrons dans une même orbitale est un processus coûteux en énergie, qui nuit à la stabilité. D'autre part, l'ion obtenu est de configuration p^3 qui correspond à une sous-couche *p* à moitié remplie, ce qui est un facteur connu de stabilité supplémentaire. Dans le cas de l'azote et du phosphore, la structure initiale est à moitié remplie. Ainsi, pour l'azote et le phosphore, la structure initiale possède un facteur de stabilité propre, alors que dans le cas de l'oxygène et du soufre, ce facteur de stabilité existe dans l'ion : ceci explique l'évolution particulière, la diminution de l'énergie d'ionisation lors de ce déplacement vers la droite.

2.6 Électronégativité selon PAULING

1. Un électronvolt est l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt. C'est une unité d'énergie adaptée à la description des phénomènes individuels atomiques ou moléculaires. La définition de l'électronvolt permet de calculer sa valeur en joule :

$$1 \text{ eV} \equiv 1{,}609.10^{-19} \text{ J}.$$

Les énergies de liaison indiquées ici sont des grandeurs molaires, c'est-à-dire données pour une mole de liaisons. Pour passer des valeurs indiquées en $kJ \cdot mol^{-1}$, il faut donc diviser les grandeurs en $J \cdot mol^{-1}$ par le produit de la constante d'AVOGADRO par la valeur de l'électronvolt exprimé en joule.

Liaison	C–C	H–H	C–H	C–F	H–F	F–F
Énergie de liaison / eV	3,588	4,479	4,262	5,029	5,859	1,607

Liaison	O–O	C–O	O–H
Énergie de liaison / eV	1,472	3,712	4,759

Vue la précision des données, le dernier chiffre indiqué est peu sûr et les résultats finaux (d'électronégativité) seront indiqués avec trois chiffres significatifs.

2. Le carbone est d'électronégativité supérieure à celle de l'hydrogène. Il vient donc :

$$\chi_C - \chi_H = \sqrt{4,262 - \sqrt{3,588 \cdot 4,479}} = 0,503 \simeq 0,50$$

soit :

$$\chi_C = 2,2 + 0,50 = 2,70.$$

3. À partir des données relatives au fluor et à l'hydrogène, la différence d'électronégativité entre le fluor et l'hydrogène s'écrit :

$$\chi_F - \chi_H = \sqrt{5,859 - \sqrt{1,607 \cdot 4,479}} = 1,782 \simeq 1,78$$

soit :

$$\chi_F = 2,2 + 1,78 = 3,98.$$

À partir des données relatives au fluor et au carbone, la différence d'électronégativité entre le fluor et le carbone s'écrit :

$$\chi_F - \chi_C = \sqrt{5,029 - \sqrt{1,607 \cdot 3,588}} = 1,621 \simeq 1,62$$

soit :

$$\chi_F = 2,2 + 1,62 = 3,82.$$

4. Pour l'oxygène, en admettant la valeur obtenue pour le carbone (2,70), l'estimation à partir des liaisons simples carbone/oxygène conduit à :

$$\chi_O - \chi_C = \sqrt{3,712 - \sqrt{1,472 \cdot 3,588}} = 1,189 \simeq 1,19$$

soit :

$$\chi_O = 2,7 + 1,19 = 3,89.$$

L'estimation à partir des liaisons carbone/hydrogène conduit à :

$$\chi_O - \chi_H = \sqrt{4,759 - \sqrt{1,472 \cdot 4,479}} = 1,480 \simeq 1,48$$

soit :

$$\chi_O = 2,2 + 1,48 = 3,68.$$

5. Les résultats obtenus aux questions précédentes donnent le bon ordre de grandeur des électronégativités des éléments. Cependant les valeurs d'électronégativité qui dépendent des couples choisis montrent le caractère empirique de la définition de l'électronégativité selon PAULING. Les valeurs obtenues en envisageant différentes combinaisons de liaisons ne conduisent pas à une valeur unique et la valeur retenue par la littérature est une valeur moyenne qui tient compte le mieux possible des différentes situations.

2.7 Autour du soufre

1. La position du soufre dans la classification périodique permet d'écrire la configuration électronique de l'atome dans l'état fondamental. La période (ligne) donne la valeur de n maximale dans la configuration électronique (ici $n = 3$) et l'appartenance à la 4e colonne du bloc p assure que la configuration électronique dans l'état fondamental se termine par p^4 ($3p^4$ ici). La configuration électronique recherchée s'écrit donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ et ainsi le numéro atomique est donné par : $Z = 16$.
2. Les électrons de valence sont les électrons de n maximal et les électrons des sous-couches d ou f incomplètes, soit ici les électrons $3s$ et $3p$, dont le nombre quantique secondaire est égal respectivement à $\ell = 0$ et $\ell = 1$.
3. Le soufre peut perdre jusqu'à six électrons de valence (et engendrer du soufre au nombre d'oxydation +VI) ou gagner jusqu'à deux électrons de valence pour saturer la sous-couche électronique $3p$. Il engendre alors du soufre au nombre d'oxydation $-$II. Les nombres d'oxydation les plus fréquents correspondent à des sous-couches pleines ou vides : $-$II (toutes les sous-couches sont remplies), +IV (la sous-couche $3s$ est remplie et la sous-couche $3p$ est vide), +VI (les sous-couche $3s$ et $3p$ sont vides).

2.8 Atome d'argent

1. La configuration électronique de l'atome d'argent dans l'état fondamental s'écrit en suivant les règles de remplissage (en particulier la règle de KLECHKOVSKI) :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9.$$

Comme l'argent ne possède qu'un seul électron de valence de type s, la configuration observée est irrégulière (ne suit pas la règle de KLECHKOVSKI) et s'écrit :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10},$$

réorganisée sous la forme :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1.$$

2. L'argent se situe à la 5e ligne et à la 11e colonne.
3. Les électrons de valence correspondent aux électrons de nombre quantique n le plus élevé, auxquels on ajoute éventuellement les électrons de sous-couches non saturées. Les électrons de cœur d'un atome sont tous les électrons qui ne sont pas des électrons de valence. Les électrons responsables des propriétés chimiques d'un atome sont les électrons de valence.
4. Deux noyaux isotopes sont deux noyaux qui possèdent le même nombre de protons, mais un nombre de neutrons différent. Le noyau ^{107}Ag est constitué par 47 protons et $107 - 47 = 60$ neutrons. Le noyau ^{110}Ag est constitué par 47 protons et $110 - 47 = 63$ neutrons.

2.9 Calcium et propriétés chimiques du calcium

1. La configuration électronique de l'atome de calcium dans l'état fondamental s'écrit :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$$

et la configuration électronique de l'ion Ca^{2+} dans l'état fondamental s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
2. L'élément calcium se situe dans la 4e ligne (la valeur maximale de n est égale à 4 dans la configuration électronique de Ca dans l'état fondamental) et dans la 2e colonne de la classification périodique (configuration électronique terminé par $4s^2$). Les éléments de cette famille chimique sont appelés métaux alcalino-terreux.
3. Compte tenu des informations fournies dans les données, la solution est une solution basique.

4. L'équation-bilan de la réaction observée s'écrit :

$$Ca\ (s) \quad + \quad 2\,H_2O \quad = \quad Ca^{2+} \quad + \quad H_2\ (g) \quad + \quad 2\,HO^-.$$

Le rôle chimique du calcium ainsi mis en évidence est son rôle réducteur. Le calcium est oxydé en ions Ca^{2+} et l'eau est réduite en dihydrogène.

2.10 Le bore

1. Les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental sont les suivantes :

- L'énergie relative des orbitales atomiques est indiquée par la règle de KLECHKOVSKI (l'énergie augmente pour $n+\ell$ croissant, et pour n croissant à un même $n+\ell$).
- Les orbitales atomiques sont remplies par ordre croissant d'énergie (principe de stabilité maximale).
- Deux électrons d'un même atome n'ont pas le même quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_S) (principe de PAULI). Ainsi, une orbitale atomique possède au maximum deux électrons (de nombre quantique m_S différent).

La configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^1$.
Le degré d'oxydation stable courant est le degré d'oxydation +III, correspondant à la configuration électronique $1s^2$.

2. L'énergie de première ionisation de l'atome X est définie comme l'énergie nécessaire pour la réaction :

$$X\ (g) \quad = \quad X^+\ (g) \quad + \quad e^-\ (g).$$

L'affinité électronique de l'atome X est définie comme l'énergie nécessaire pour la réaction :

$$X^-\ (g) \quad = \quad X\ (g) \quad + \quad e^-\ (g).$$

L'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne de la classification périodique.

3. Le bore possède une électronégativité et une énergie d'ionisation supérieure aux grandeurs observées pour les métaux de la même colonne. Cependant, l'électronégativité demeure plutôt faible et proche de celle des métaux, d'où l'appellation *métalloïde*.

2.11 Atome d'uranium

1. Nous pouvons citer deux noyaux isotopes de l'hydrogène : ${}^1_1H$ et ${}^2_1H$, ou bien deux noyaux isotopes du carbone : ${}^{12}_6C$ et ${}^{13}_6C$.

2. Le noyau isotope ${}^{235}_{92}U$ est constitué par 92 protons et $235 - 92 = 143$ neutrons. Le noyau isotope ${}^{238}_{92}U$ est constitué par 92 protons et $238 - 92 = 146$ neutrons.

3. Soit x l'abondance isotopique de l'isotope ${}^{235}_{92}U$. Il vient :

$$238,0289 = x235,0439 + (1-x)\,238,0508$$

qui permet de calculer $x = 7,283.10^{-3}$. Ainsi, le noyau isotope ${}^{235}_{92}U$ est présent à hauteur de $0,7283\%$ $\approx 0,73\%$ et le noyau isotope ${}^{238}_{92}U$ est présent à hauteur de $99,2717\% \approx 99,3\%$.

2.12 Séries de BRACKETT et de PASCHEN

1. Nous estimons l'intervalle spectral de la série de PASCHEN en calculant les énergies extrêmes (en eV) des désexcitations :

$$E = 0 - \frac{-13,6}{9} = 1,51 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E = \frac{-13,6}{16} - \frac{-13,6}{9} = 0,66 \text{ eV}.$$

L'énergie (en eV) d'une désexcitation de la série de BRACKETT s'exprime par :

$$E = \frac{-13,6}{n^2} - \frac{-13,6}{16}.$$

Les transitions que nous recherchons sont telles que :

$$0,66 < \frac{-13,6}{n^2} + \frac{13,6}{16} < 1,51$$

c'est-à-dire $n > 8,5$: $n \geq 9$. Il existe une infinité de transitions (raies) répondant à la condition souhaitée.
2. Nous estimons l'intervalle spectral de la série de BRACKETT en calculant les énergies extrêmes (en eV) des désexcitations :

$$E = 0 - \frac{-13,6}{16} = 0{,}85 \text{ eV} \quad \text{et} \quad E = \frac{-13,6}{25} - \frac{-13,6}{16} = 0{,}31 \text{ eV}.$$

L'énergie (en eV) d'une désexcitation de la série de PASCHEN s'exprime par :

$$E = \frac{-13,6}{n^2} - \frac{-13,6}{9}.$$

Les transitions que nous recherchons sont telles que :

$$0,31 < \frac{-13,6}{n^2} + \frac{13,6}{9} < 0,85$$

c'est-à-dire $4,5 > n > 3,4$, sachant que n est un entier strictement supérieur à 3. Il existe une seule possibilité ($n = 4$) répondant à la condition souhaitée.
3. Nous pouvons calculer les longueurs d'onde extrêmes de chacune des séries de raies à partir des énergies extrêmes de la question **1**. Intervalle spectral de la série de BRACKETT : λ compris entre 823 nm et 1880 nm. Il s'agit de radiations visible et infra-rouge. Intervalle spectral de la série de PASCHEN : λ compris entre 1460 nm et 4060 nm. Il s'agit de radiations infra-rouge.

2.13 Spectroscopie

1. Ce rayonnement correspond à une radiation UV.
2. La valeur de n vérifie la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda\left(1,60.10^{-19}\right)} = \left(\frac{-13,6}{n^2} + \frac{13,6}{1^2}\right).$$

Application numérique : $n = 4$.
3. Pour $n = 4$, le nombre quantique secondaire ℓ peut être égal à 0, 1, 2 ou 3. Dans le cas $\ell = 0$ il existe une seule orbitale atomique ($m_\ell = 0$). Dans le cas $\ell = 1$ il existe trois orbitales atomiques ($m_\ell = 0, -1, 1$). Dans le cas $\ell = 2$ il existe cinq orbitales atomiques ($m_\ell = 0, -1, -2, 1, 2$). Dans le cas $\ell = 3$ il existe sept orbitales atomiques ($m_\ell = 0, -1, -2, -3, 1, 2, 3$). Il existe donc au total 16 orbitales atomiques correspondant à $n = 4$.
4. Les différentes radiations que peuvent émettre ces atomes lorsqu'ils se désexcitent à partir du niveau $n = 4$ correspondent aux transitions vers les niveaux $n = 3, n = 2$ et $n = 1$. les longueurs d'onde vérifient les relations :

$$\begin{aligned}
E &= \frac{hc}{\lambda_1\left(1,60.10^{-19}\right)} = \left(\frac{-13,6}{4^2} + \frac{13,6}{3^2}\right) \\
E &= \frac{hc}{\lambda_2\left(1,60.10^{-19}\right)} = \left(\frac{-13,6}{4^2} + \frac{13,6}{2^2}\right) \\
E &= \frac{hc}{\lambda_3\left(1,60.10^{-19}\right)} = \left(\frac{-13,6}{4^2} + \frac{13,6}{1^2}\right).
\end{aligned}$$

Applications numériques : λ_1 =1880 nm. λ_2 =486 nm et λ_3 =98 nm.

2.14 Série de BALMER

1. La transition de plus haute énergie correspond à l'énergie (en eV) :

$$E = 0 - \left(\frac{-13,6}{2^2}\right) = 3{,}40 \text{ eV}.$$

La transition de plus basse énergie correspond à l'énergie :

$$E = \left(\frac{-13,6}{3^2}\right) - \left(\frac{-13,6}{2^2}\right) = 1{,}89 \text{ eV}.$$

Nous calculons les longueurs d'onde correspondant à ces énergies :

$$E = \frac{hc}{\lambda\left(1,60.10^{-19}\right)}.$$

Application numérique : λ =366 nm et λ =658 nm.

2. Le deuxième état excité correspond au nombre quantique $n = 3$. L'énergie nécessaire à l'ionisation s'écrit :

$$E = 0 - \left(\frac{-13,6}{3^2}\right) = 1{,}51 \text{ eV}$$

ou encore :

$$\frac{13,6}{3^2} \times 1,60.10^{-19} \times \mathcal{N}_A \times 10^{-3} = 145,6 \approx 146 \text{ kJ·mol}^{-1}.$$

3. On suppose que le rayonnement est absorbé, nous calculons le nombre quantique n correspondant au niveau d'énergie après absorption du rayonnement :

$$E = h\nu = 1,60.10^{-19}\left(\frac{-13,6}{n^2} + \frac{13,6}{3^2}\right).$$

Application numérique : $n = 9,9 \approx 10$. L'incertitude de mesure sur la fréquence de la radiation incidente autorise d'approximer le résultat à l'entier $n = 10$. La radiation est très largement absorbée. L'atome excité dans le niveau $n = 10$ peut se désexciter vers tous les niveaux d'énergie inférieurs ($n = 9, 8...1$). Il est par conséquent susceptible d'émettre 9 longueurs d'onde différentes.

4. La plus grande longueur d'onde que l'ion lithium Li^{2+} dans son troisième état excité ($n = 4$) est en mesure d'émettre correspond à la plus petite énergie :

$$E = \frac{hc}{\lambda\left(1,60.10^{-19}\right)} = 3^2\left(\frac{-13,6}{4^2} + \frac{13,6}{3^2}\right)$$

qui permet le calcul de λ =209 nm. Il s'agit d'une radiation UV. La plus courte longueur d'onde que l'ion lithium Li^{2+} dans son troisième état excité ($n = 4$) est en mesure d'absorber correspond à la plus grande énergie :

$$E = \frac{hc}{\lambda\left(1,60.10^{-19}\right)} = 3^2\left(0 + \frac{13,6}{4^2}\right)$$

qui permet le calcul de λ =163 nm. Il s'agit d'une radiation UV.

Modèle de LEWIS des molécules et des ions

3

Les atomes sont liés entre eux au sein d'une molécule (ou d'un ion) par des interactions dites **intramoléculaires**. Il existe plusieurs modèles décrivant ces interactions, proposant des niveaux d'analyse des plus simples aux plus compliqués. Les modèles de mécanique quantique nécessitent des moyens informatiques lourds ne serait-ce que pour décrire des molécules d'une dizaine d'atomes.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le modèle développé par G. LEWIS pour décrire la structure des molécules et ions. Ce modèle très simple ne nécessite qu'un crayon. Il a déjà été étudié et mis en œuvre dans les classes de lycée mais certains perfectionnements (charges formelles, formes mésomères) seront approfondis.

La connaissance de la formule moléculaire des molécules et des ions est souvent insuffisante pour pouvoir, de par sa seule analyse, déterminer leurs propriétés chimiques. Par exemple, pour les molécules hydrogénées construites à partir des atomes de la deuxième période de la classification périodique, comment peut-on « deviner » que le trihydruroborе BH_3 capte facilement un ion hydrure H^-, alors que l'eau H_2O ne peut pas le faire, et qu'inversement H_2O peut capter un proton H^+, et pas BH_3 ? Le formalisme de LEWIS permet de répondre à ces questions. Malgré la remarquable simplicité de sa description de la liaison chimique, le modèle de LEWIS fournit de nombreux renseignements.

1 Association d'atomes : molécules et ions

Depuis la fin du dix-neuvième siècle, les études de structure par des moyens physico-chimiques (spectroscopie, diffraction des rayons X) ont montré une grande diversité d'organisation de la matière. Il apparaît que dans de nombreuses situations, des structures de dimensions comparables à celles des atomes sont issues de l'interaction entre quelques atomes. La distinction entre molécules et ions se fait sur le critère de leur charge.

Une espèce polyatomique neutre est nommée **molécule** ; une espèce polyatomique chargée est appelée **ion** : **cation** si elle est chargée positivement, **anion** si elle est chargée négativement.

1.1 Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison

La raison essentielle de la formation de ces structures polyatomiques est la stabilité : l'édifice où les atomes sont en interaction est plus stable, d'énergie plus négative, que la situation où les atomes sont isolés, infiniment éloignés les uns des autres. Cette stabilité peut être appréciée de façon quantitative par la mesure de l'énergie à fournir pour rompre l'interaction

entre deux atomes en interaction dans une structure. Cette grandeur est appelée **énergie de liaison**.

Définition

On appelle énergie de liaison l'énergie à fournir à une quantité de matière précisée (en général une mole) pour casser la liaison existant entre deux atomes ou groupement d'atomes. Toutes les espèces sont en phase gazeuse.

La transformation chimique associée est notée :

$$AB\,(\mathrm{g}) \quad = \quad A\,(\mathrm{g}) \quad + \quad B\,(\mathrm{g})$$

où A et B représentent des atomes ou des groupements d'atomes.

L'énergie de la liaison entre les groupements AB est notée D_{AB} et est généralement exprimée en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.



Dans une structure polyatomique, les interactions entre les différents atomes ne sont pas toutes de même nature : certains atomes sont liés, c'est-à-dire plus proches voisins, d'autres ne le sont pas. Il faut connaître la structure spatiale de l'édifice pour savoir si deux atomes sont liés.

Par exemple, dans la molécule de chlorométhane CH_3Cl, il existe des liaisons entre atomes d'hydrogène et l'atome de carbone, une liaison entre l'atome de chlore et l'atome de carbone mais il n'existe pas de liaison entre l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène. Un modèle correct de la liaison chimique doit en rendre compte et doit permettre de le prédire à partir de la connaissance des atomes qui constituent la molécule.

Le tableau 3.1 indique quelques énergies de liaison dans des molécules diatomiques simples

Liaison	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr
D_{AB} / $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$	432	494	942	155	240	565	428	362

TABLE 3.1 – Énergies de liaison de molécules diatomiques simples

Il est important de retenir l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison entre deux atomes : quelques centaines de $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ avec des variations notables. Un modèle performant de la liaison chimique doit tenter de rendre compte de tout ou partie de ses variations.

1.2 Géométrie des molécules et des ions

Les édifices polyatomiques sont caractérisés par une géométrie précise : distances entre atomes, arrangement spatial, angles entre directions définies par deux atomes liés. Des méthodes permettent de déterminer ces grandeurs.

Distances interatomiques dans les molécules et ions

Les tableaux 3.2 indiquent quelques distances entre atomes liés dans diverses molécules. Ceux-ci seront notés X et Y de façon générique.

Liaison	H_2	O_2	N_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr
d_{XY} / pm	75	121	110	142	199	92	127	141

Liaison NN	NH_2NH_2	HNNH	N≡N
d_{NN} / pm	145	125	110

Liaison CC	CH_3CH_3	CH_2CH_2	HC≡CH
d_{CC} / pm	154	134	120

TABLE 3.2 – Distances interatomiques observées dans les molécules

Les données précédentes montrent que la distance entre deux atomes liés ne dépend pas seulement de la nature des atomes en interaction mais de façon générale de l'édifice auquel ils appartiennent. Ici aussi, un modèle de la liaison chimique est d'autant plus performant qu'il rend compte de tout ou partie de ces variations.

Arrangement spatial

De nombreux ions ou molécules s'organisent autour d'un atome central. La géométrie observée est alors souvent décrite par des polyèdres bien connus (tétraèdre, octaèdre), la structure observée s'écartant éventuellement plus ou moins du polyèdre régulier. Une description précise nécessite alors les données numériques des différents angles. Il existe des modèles simples, mais hors-programme pour la filière MPSI qui permettent de prédire la géométrie autour de l'atome central.

Notons simplement que pour des formules comparables, les arrangements spatiaux peuvent être différents. La molécule de dioxyde de carbone CO_2 est linéaire tandis que la molécule de dioxyde de soufre SO_2 est coudée. La molécule d'ammoniac NH_3 est de forme pyramidale tandis que la molécule de borane BH_3 est plane.

2 Modèle de LEWIS des molécules et des ions

2.1 Introduction : les modèles de la liaison chimique

Le modèle de LEWIS

Ce modèle a été élaboré au début du vingtième par le chimiste américain Gilbert Newton LEWIS. L'idée fondatrice est que la liaison chimique est due à un **partage d'électrons entre atomes**. Les électrons concernés sont ceux qui sont les moins liés aux atomes, donc les électrons de valence. Les parties suivantes rappellent et précisent les règles qui permettent d'établir les formules des molécules et des ions. Le grand mérite du modèle de LEWIS est sa simplicité : il permet de rationaliser de nombreuses observations.

Approche quantique

L'apparition de la mécanique quantique a permis une description plus précise de la liaison chimique. Dans ce cadre, la liaison chimique peut être interprétée comme résultant de l'interaction entre orbitales atomiques d'énergies proches appartenant à des atomes voisins (les orbitales atomiques qui décrivent le comportement des électrons de valence). Cette approche est totalement en dehors du programme.

2.2 Électrons de valence des atomes des blocs *s* et *p*

Nous avons vu au chapitre 2 (*Classification périodique des éléments*) que les électrons de valence sont ceux des orbitales atomiques de plus grand nombre quantique principal n, et ceux des sous-couches en cours de remplissage. Les atomes des blocs s et p ont une configuration électronique [*cœur*] $ns^x\,np^y$, où [*cœur*] représente les électrons de cœur de l'atome (figure 3.1). Par conséquent, le nombre d'électrons de valence n_V de cet atome est $n_V = x + y$. Ainsi, par exemple, le bore B ou l'aluminium Al possèdent $n_V = 3$ électrons de valence, l'azote N, le phosphore P ou l'arsenic As possèdent $n_V = 5$ électrons de valence.

FIGURE 3.1 – Structure électronique des électrons de valence des gaz rares.

Les représentations de LEWIS concernent essentiellement les molécules constituées d'atomes des blocs s et p de la classification périodique. Les tentatives de description par cette même technique des molécules comportant des atomes des blocs d ou f ne permettent pas en général de déduire de façon satisfaisante les propriétés chimiques ou physiques réellement observées. Les métaux du bloc d nécessitent un modèle plus élaboré, comme celui des orbitales moléculaires, lequel dépasse le cadre de cet ouvrage. Les principes qui suivent dans ce chapitre sont appliqués essentiellement à des molécules ne comportant que des atomes des blocs s et p. Nous verrons cependant quelques cas de molécules faisant intervenir des atomes du bloc d et nous montrerons les limitations de ces cas.

2.3 Octet des composés monoatomiques stables

Les composés monoatomiques stables sont nombreux dans la nature : par exemple l'argon Ar, les ions chlorure Cl^-, les ions sodium Na^+, les ions calcium Ca^{2+}. Les configurations électroniques de ces atomes et ions sont :

- Ar ($Z = 18$) : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$;
- Cl^- ($Z = 17$ et 1 électron supplémentaire) : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$;
- Na^+ ($Z = 11$ moins 1 électron) : $1s^2\,2s^2\,2p^6$;
- Ca^{2+} ($Z = 20$ moins 2 électrons) : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$.

Tous ces composés possèdent $2+6=8$ électrons de valence (2 pour la sous-couche s et 6 pour la sous-couche p). Cet ensemble s'appelle un **octet**. Ce nombre **huit** correspond en fait au remplissage total des électrons s et p de la n^{ieme} couche de l'atome de la n^{ieme} période (figure 3.1).

2.4 Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS

L'idée de LEWIS est que l'échange des électrons de valence des atomes est à la base de la force intramoléculaire qui **lie** les atomes entre eux au sein d'une molécule. Il développe la notion de **liaison** interatomique. Le choix du symbole est simple : si deux atomes A et B d'une molécule sont en interaction par le biais de deux de leurs électrons de valence, alors on les représente tel que sur la figure 3.2 :

$$A—B$$

FIGURE 3.2 – Symbole de LEWIS de la liaison entre deux atomes A et B.

Le trait symbolise **le partage de deux électrons** entre les atomes A et B. Il se peut que ces atomes partagent plus de deux électrons ; nous verrons plus loin comment traiter ces cas. L'apport des électrons de valence peut ne pas avoir été « équitable ». Il est possible que lors de la formation de la molécule, ce soit l'atome A qui ait apporté les deux électrons et B aucun, ou encore que chacun ait apporté un électron. Une fois la molécule construite, les électrons étant des particules indiscernables, il est impossible de savoir de quel atome est issu un électron. On garde donc un symbole symétrique entre les atomes A et B, ne permettant pas de trancher. La notion de charge formelle qui sera vue ultérieurement permet de préciser les différentes contributions. D'autres symboles seront vus par la suite, complétant la représentation de LEWIS des molécules.

2.5 Règle de l'octet

L'observation d'une configuration électronique particulière pour les composés monoatomiques stables a conduit à établir la règle de l'octet :

> Pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs s et p, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son octet.

Cette règle n'est pas universelle, mais elle rend bien compte de la construction de très nombreuses molécules. Elle comporte des exceptions importantes :
- les composés **déficients** en électrons pour lesquels des atomes s'entourent de moins d'un octet d'électrons,
- les composés **hypervalents** pour lesquels des atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons.

L'étude de ces composés est réalisée plus loin dans le cours. Remarquons que les atomes de la première période de la classification périodique (H et He) ne sont pas régis par la règle de l'octet mais par la **règle du « duet »** (deux électrons), car la couche de valence de ces atomes est $1s$ qui ne peut contenir que deux électrons.

2.6 Les symboles de LEWIS

Chaque atome des blocs *s* et *p* au-delà de la première période de la classification périodique dispose de quatre orbitales atomiques de valence, chacune pouvant contenir zéro, un ou deux électrons. En mécanique quantique, un atome dans une molécule est décrit de manière assez similaire à un atome isolé. Ainsi, dans une molécule, chaque atome des blocs *s* et *p* dispose de quatre orbitales pouvant contenir zéro, un ou deux électrons. Le partage de deux électrons (un doublet) entre deux atomes a été précédemment symbolisé par un trait entre ces deux atomes. Mais ce symbole ne décrira pas l'ensemble des électrons de valence : certains ne seront pas partagés ; d'autres pourront être seuls dans une orbitale. Enfin, certaines orbitales de la couche de valence pourront être vides. Chacune de ces possibilités est décrite par un symbole, autour du symbole de l'élément chimique (tableau 3.3).

$A\vert$	Symbole de doublet non liant sur l'atome A
$A^{\bullet}$	Symbole d'électron célibataire sur l'atome A
$A\square$	Symbole de lacune électronique sur l'atome A

TABLE 3.3 – Symboles de LEWIS

Il existe deux autres symboles de charges formelles, qui seront abordés ultérieurement.

2.7 Nombre total d'électrons et de paires de valence

La représentation de LEWIS de la molécule ou de l'ion modélise l'ensemble des électrons de valence de chacun de ses atomes et des électrons dus aux charges de l'ion : les électrons de valence de la molécule ou de l'ion. Il faut dans un premier temps en faire le décompte. Soit une molécule ou un ion de formule notée de manière générale $[X_i]^{z+}, i = 1$ à n, constituée des n atomes X_i, et porteur du nombre de charges total $+z$ (avec $z < 0$ pour un anion). Par exemple, pour les ions carbonate CO_3^{2-}, $X_1 = \text{C}$, $X_2 = \text{O}$, $X_3 = \text{O}$, $X_4 = \text{O}$ et $z = -2$. Soit $n_{\text{V}i}$ le nombre d'électrons de valence de l'atome X_i. Le nombre total d'**électrons de valence** de la molécule ou de l'ion est noté N_V. Le nombre total de **paires de valence** P_V de la molécule est la demi-somme des électrons de valence apportés par tous les atomes de la molécule et des électrons dus aux charges de l'ion. Nous avons alors :

$$N_\text{V} = \left(\sum_{i=1}^{n} n_{\text{V}i}\right) - z \qquad P_\text{V} = E\left[\frac{1}{2}\left(\left(\sum_{i=1}^{n} n_{\text{V}i}\right) - z\right)\right]$$

où $E[x]$ représente la partie entière de x.

Ainsi, les ions carbonate possèdent $P_\text{V} = (4+3\times 6+2) \div 2 = 12$ paires de valence, 11 dues aux électrons de valence des atomes, et 1 aux électrons de la charge globale de l'ion.



L'utilisation de la fonction partie entière se justifie dans le cas des molécules ou ions possédant un nombre impair d'électrons. Prenons l'exemple de la molécule de monoxyde d'azote qui possède $N_\text{V} = 6+5 = 1$ électrons de valence donc cinq doublets et un **électron célibataire** (voir aussi 2.12).

Il est à noter que l'atome central de la molécule ou de l'ion est en général en position centrale de la classification périodique (milieu du bloc *p*), voire dans le bas de la classification périodique, ce qui autorise le phénomène d'hypervalence (*vide infra*).

2.8 Représentation de LEWIS des molécules simples

La représentation de LEWIS de la molécule indique tous les électrons de valence de manière à respecter, autant que faire se peut, la règle de l'octet pour tous les atomes (éventuellement du duet pour l'hydrogène). Cependant, donner la représentation de LEWIS suppose connu l'enchaînement des atomes dans la molécule. Il n'existe pas de méthode permettant d'établir cet enchaînement. Seules des techniques physiques (souvent spectroscopiques) ou chimiques permettent de le savoir. Par exemple, pour la molécule d'eau H_2O :

- l'enchaînement est H–O–H (il n'y en a pas d'autre possibilité ici) ;
- la molécule possède $P_V = 4$ paires de valence ;
- chaque atome d'hydrogène est entouré d'une paire de valence : la règle du « duet » ne permet pas de lui en attribuer plus ;
- l'atome d'oxygène est entouré de deux paires liantes.

Il faut donc compléter sa représentation par deux paires, qui sont donc ici non liantes, c'est-à-dire non partagées avec un autre atome. Ainsi, l'atome d'oxygène respecte bien la règle de l'octet (figure 3.3).

O
H H

FIGURE 3.3 – Représentation de LEWIS de la molécule d'eau

Exercice résolu

Représentations de LEWIS du méthane et du dichlore

Donner la représentation de LEWIS a) de la molécule de méthane CH_4, b) de la molécule de dichlore Cl_2.

Réponse :

a) L'atome de carbone est un atome central, car les atomes d'hydrogène ne peuvent pas se lier à plus d'un atome ; la molécule possède $P_V = 4$ paires de valence ; l'atome de carbone est entouré de quatre paires liantes. Il n'y a donc pas d'autres paires d'électrons à répartir. L'atome de carbone respecte bien la règle de l'octet (voir figure ci-dessous).
b) La molécule de dichlore possède $P_V = 7$ paires de valence. Une première sert à former la liaison chlore-chlore ; il reste donc six paires de valence à répartir sur la molécule. Chaque atome de chlore peut alors accepter trois paires de valence pour conduire à une représentation de LEWIS qui respecte bien la règle de l'octet pour chaque atome

Méthane :

H
H–C–H
H

Dichlore : |Cl–Cl|

2.9 Liaisons multiples

Dans l'exemple précédent du dichlore, molécule diatomique, le nombre de paires de valence est suffisant pour assurer la règle de l'octet pour chaque atome de chlore. En effet, chaque atome doit être entouré de 4 paires de valence. Il faudrait donc 8 paires de valence pour deux atomes. 6 sont non liantes, et 1 est partagée par deux atomes, donc est décomptée deux fois (une fois pour chaque atome). Prenons maintenant l'exemple du diazote N_2, possédant $P_V = (5 \times 2) \div 2 = 5$ paires de valence à répartir. Une des paires d'électrons lie les deux atomes d'azote. Il en reste 4 à répartir sur 2 atomes, ce qui est insuffisant pour assurer la règle de l'octet pour les deux atomes d'azote.

Mais l'expérience montre que la liaison azote-azote est une liaison beaucoup plus difficile à rompre qu'une liaison chlore-chlore. De ce fait, on peut envisager une représentation de LEWIS faisant apparaître plus d'une paire d'électrons liant deux atomes dans une molécule : on parlera de **liaison double** (deux paires liantes) ou **triple** (trois paires liantes). Des exemples sont donnés à la figure 3.4.

a) |N≡N| b) H–C(=O)–H

FIGURE 3.4 – Représentations de LEWIS des molécules a) de diazote N_2 et b) de méthanal HCHO, faisant apparaître des liaisons multiples.

Par exemple, le diazote N_2 possède $P_V = \dfrac{2 \times 5}{2} = 5$ paires de valence. Afin que chaque atome d'azote respecte la règle de l'octet, 3 paires doivent être partagées par les deux atomes. La liaison azote-azote dans la molécule de diazote est qualifiée de liaison triple.

L'**indice de liaison** d'une liaison chimique entre deux atomes est définie en théorie de LEWIS comme le nombre de paires d'électrons mis en commun pour assurer la liaison entre les atomes. La théorie de LEWIS permet ainsi de corréler l'indice de liaison à des critères géométriques et énergétiques. Lorsque l'indice de liaison augmente entre deux atomes, la distance interatomique diminue et l'énergie de liaison augmente. Cette évolution est constatée pour les liaisons NN et CC (voir tableaux 3.2). La table 3.4 résume l'ensemble des données :

	$H_3C–CH_3$	$H_2C=CH_2$	$H–C\equiv C–H$
d / pm	154	134	120
D / kJ·mol^{-1}	346	602	835
	$H_2N–NH_2$	$H–N=N–H$	$N\equiv N$
d / pm	145	125	110
D / kJ·mol^{-1}	167	418	942

TABLE 3.4 – Distances interatomiques et énergies de liaison

Exercice résolu

Le dioxyde de carbone

Proposer une représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde de carbone CO_2.

Réponse :

La molécule possède $P_V = (4+6\times 2)\div 2 = 8$ paires de valence. Deux sont utilisées dans un premier temps pour lier les atomes d'oxygène à l'atome de carbone. Il reste donc 6 paires de valence pour que chaque atome respecte la règle de l'octet. La seule possibilité est donc de faire partager plus d'une paire de valence aux atomes liés. La représentation de LEWIS du dioxyde de carbone est présentée figure ci-dessous.

O=C=O

2.10 Composés déficients en électrons

Le trihydrurobore BH_3 possède $N_V = 3+3\times 1 = 6$ électrons de valence, donc trois paires de valence. Ce nombre est insuffisant pour que l'atome de bore puisse satisfaire à la règle de l'octet. Par conséquent, seules trois orbitales du bore sont occupées. Il reste une **orbitale vide**, symbolisée par une **lacune électronique**. La seule représentation de LEWIS possible est présentée figure 3.5 :

H
B
H □ H

FIGURE 3.5 – Représentation de LEWIS de la molécule de trihydrurobore BH_3 faisant apparaître une lacune électronique

Exercice résolu

Le trichlorure d'aluminium

Proposer une représentation de LEWIS du trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ ($Z(\text{Al}) = 13$).

Réponse :

L'atome d'aluminum possède 3 électrons de valence. Le nombre de paires de valence du trichorure d'aluminium est $P_V = (1\times 3+3\times 7)\div 2 = 12$. La représentation de LEWIS faisant respecter la règle de l'octet aux atomes de chlore est présentée figure ci-dessous.

|Cl|
Al
Cl □ Cl

Cette représentation fait apparaître une lacune électronique sur l'atome d'aluminium.

2.11 Charges formelles

Cas des ions monoatomiques

Comme nous l'avons déjà vu, les ions (structures comportant un nombre d'électrons différent du nombre de protons) peuvent aussi être décrites par le modèle de LEWIS, avec l'introduction du symbole de la charge + ou −. Ainsi pour l'anion chlorure, l'atome de chlore possède $N_V = 7-(-1) = 8$ électrons de valence, donc quatre paires de valence. Il possède 17 protons et $17+1$ électrons. Sa représentation de LEWIS est présentée figure 3.6 :

$$|\overline{\underline{\text{Cl}}}|^{\ominus}$$

FIGURE 3.6 – Représentation de LEWIS de l'ion chlorure faisant apparaître une charge négative

Pour cette représentation de LEWIS, il peut être constructif d'introduire une nouvelle notion, la **charge formelle**, dont l'intérêt est de rendre compte, dans certaines situations, de la dissymétrie de répartition de charge dans une écriture de LEWIS. Par exemple, dans le cas de l'ion carbonate CO_3^{2-} déjà évoqué, la question se pose de l'attribution des charges à des atomes plutôt qu'à la structure dans son ensemble.

Calcul du nombre de charge formelle $c_F(X)$ d'un atome X

Cet excédent ou ce déficit en électron est modélisé comme étant parfaitement localisé sur un atome du composé, bien qu'*a priori* ce soit une propriété de l'ion dans son ensemble. Par exemple, l'ion hydroxyde HO^- possède $P_V = (1+6-(-1)) \div 2 = 4$ paires de valence. La répartition de ces paires électroniques est donc présentée figure 3.7 :

$$\text{H}-\overline{\underline{\text{O}}}|$$

FIGURE 3.7 – Représentation de LEWIS incomplète de l'ion hydroxyde présentant la répartition des doubles électroniques et oubliant la charge formelle

Le modèle de LEWIS attribue une **charge formelle** aux atomes. Pour cela, il faut comparer le nombre d'électrons de valence de l'atome seul (n_V) au nombre d'électrons de valence n_{Vm} dont s'est entouré l'atome dans la molécule. Pour ce décompte, un doublet non liant est considéré comme appartenant totalement à l'atome, et compte donc pour deux électrons. En revanche, un doublet liant est partagé entre deux atomes, donc ne compte que pour un électron pour l'atome considéré. Il est à noter que le décompte est différent du décompte utilisé pour vérifier la règle de l'octet, comme cela est traduit sur la figure 3.8.

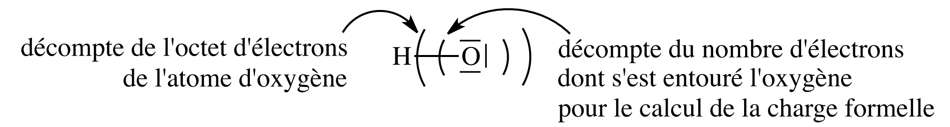


FIGURE 3.8 – Décompte du nombre d'électrons de l'atome d'oxygène pour la règle de l'octet (parenthèses extérieures) et pour le nombre de charges formelles (parenthèses intérieures)

Ainsi, l'atome d'oxygène est entouré dans l'ion hydroxyde de $n_{Vm} = 3\times 2+1 = 7$ électrons.

Définition

On appelle nombre de charge formelle de l'atome dans la molécule l'entier c_F tel que $c_F = n_V - n_{Vm}$. Si c_F est positif, l'atome est porteur de c_F charges positives, s'il est négatif, il est porteur de $-c_F$ charges négatives.

Pour l'ion hydroxyde, l'atome d'hydrogène possède un nombre de charge formelle égal à : $c_F = 1 - 1 = 0$, alors que l'atome d'oxygène possède un nombre de charge formelle égal à : $c_F = 6 - (3 \times 2 + 1 \times 1) = -1$. La représentation de LEWIS complète de l'ion hydroxyde attribue par conséquent la charge négative à l'atome d'oxygène (figure 3.9) :

H–O|⊖

FIGURE 3.9 – Représentation de LEWIS complète de l'ion hydroxyde attribuant la charge formelle à l'atome d'oxygène.

Exercice résolu

L'ion oxonium

Donner la représentation de LEWIS de l'ion oxonium H_3O^+

Réponse :

L'ion oxonium H_3O^+ possède $P_V = (1 \times 3 + 6 - 1) \div 2 = 4$ paires de valence, réparties comme indiqué figure ci-dessous.

H
O
H H

Les atomes d'hydrogène possèdent un nombre de charge formelle $c_F = 1 - 1 = 0$, alors que l'atome d'oxygène possède un nombre de charge formelle :

$$c_F = 6 - (3 \times 1 + 1 \times 2) = +1.$$

La représentation de LEWIS complète de l'ion oxonium est présentée ci-dessous.

H
O ⊕
H H

La charge formelle d'un atome **vérifiant la règle de l'octet** (ou du « duet » pour l'hydrogène) est directement liée au nombre de doublets liants qui l'entourent. Un rapide calcul permet de vérifier les résultats du tableau 3.5 pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique :

Atome	C	N			O			F	
Nombre de doublets liants	4	4	3	2	3	2	1	1	0
Charge formelle	0	+1	0	−1	+1	0	−1	0	−1

TABLE 3.5 – Charge formelle et nombre de doublets pour les atomes de la deuxième période

Un peu de pratique permet de trouver la représentation de LEWIS en évitant des calculs fastidieux.

Séparation de charges dans une molécule

L'exemple de l'acide nitrique HNO_3 illustre le fait que, même si la molécule n'est pas chargée, il peut être nécessaire de faire apparaître des charges formelles dans la représentation de LEWIS. Dans cette molécule, les atomes d'oxygène sont liés à l'atome d'azote, et l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène. La structure n'est pas cyclique (ces données structurales sont issues de l'expérience). On a donc le squelette présenté figure 3.10.

FIGURE 3.10 – Squelette de la molécule d'acide nitrique.

Le nombre de paires de valence est $P_V = (1+5+3\times 6) \div 2 = 12$. Une répartition possible de ces paires respectant la règle de l'octet pour chaque atome est présentée figure 3.11.

FIGURE 3.11 – Répartition possible des doublets de l'acide nitrique (représentation de LEWIS incomplète).

D'autres répartitions respectant la règle de l'octet pour chaque atome sont possibles (figure 3.12.a et b).

a) b) c)

FIGURE 3.12 – Autres répartitions possibles des paires de valence pour l'acide nitrique a) et b) acceptables selon la règle de l'octet et c) ne respectant pas la règle de l'octet (représentations de LEWIS incomplètes car oubliant les charges formelles).

Pour la première répartition proposée des électrons, l'atome d'hydrogène possède un nombre de charge formelle $c_F = 1-1 = 0$, les atomes d'oxygène porteurs de deux paires non liantes possèdent un nombre de charge formelle $c_F = 6-6 = 0$, l'atome d'oxygène porteur de trois paires non liantes possède un nombre de charge formelle $c_F = 6-7 = -1$ et l'atome d'azote

possède un nombre de charge formelle $c_F = 5 - 4 = +1$. Une représentation de LEWIS possible est présentée figure 3.13.

FIGURE 3.13 – Une représentation de LEWIS possible de l'acide nitrique.

Bien que l'acide nitrique ne soit pas un ion, la représentation de LEWIS fait intervenir des charges formelles, dont la somme est bien sûr nulle. Cette situation est appelée **séparation de charges** ; elle est en général à éviter car considérée comme énergétiquement défavorable pour la stabilité d'une structure. L'exemple de l'acide nitrique montre que cela est parfois inévitable. Notons enfin que les autres répartitions des paires de valence conduisent à d'autres représentations de LEWIS, présentées sur la figure 3.14.

a) b) c)

FIGURE 3.14 – Autres représentations de LEWIS possible de l'acide nitrique.

Les représentations b) et c) sont des modèles peu acceptables, car elles attribuent un grand nombre de charges formelles d'une part et présentent éventuellement (cas c) des lacunes électroniques donc un non respect de la règle de l'octet. Ce ne sont pas des représentations fausses, mais elles modélisent mal l'espèce chimique.

La représentation de LEWIS a) présente une répartition électronique analogue à la première présentée, mais fait jouer un rôle différent aux atomes d'oxygène.

2.12 Composés présentant des électrons célibataires

Le monoxyde d'azote NO possède $N_V = 5 + 6 = 11$ électrons de valence. Ce nombre étant impair, la représentation de LEWIS présente donc 5 paires de valence et un **électron non apparié** (aussi appelé **électron célibataire**).

La figure 3.15 propose toutes les possibilités de répartition des paires de valence pour lesquelles les atomes ne dépassent pas la règle de l'octet.

|N–O| N–O |N–O| N=O| |N=O |N≡O|

a) b) c) d) e) f)

FIGURE 3.15 – Répartitions possibles des doublets du monoxyde d'azote sans dépassement de la règle de l'octet (représentations de LEWIS incomplètes, sans charges formelles).

Il faut ensuite placer l'électron célibataire et les lacunes électroniques. Les représentations a), c), d) et e) (figure 3.16) ne laissent qu'un seul choix possible, la représentation b) deux choix possibles, la représentation f) aucune possibilité ne dépassant pas la règle de l'octet.

a) b1) b2) c) d) e)

FIGURE 3.16 – Répartitions possibles des électrons de valence du monoxyde d'azote sans dépassement de la règle de l'octet (représentations incomplètes, sans charges formelles).

Le calcul des charges formelles, pour lequel un électron célibataire est compté comme un électron appartenant en propre à l'atome qui le porte, conduit aux représentations de LEWIS possibles présentées figure 3.17.

a) b1) b2) c) d) e)

FIGURE 3.17 – Représentations de LEWIS envisageables pour le monoxyde d'azote.

Les représentations a), b1), b2) et c) bien que justes, ne modélisent pas correctement la molécule, car elles font apparaître une lacune électronique. L'existence d'une lacune électronique n'est pas en soi un critère de rejet (il existe des composés lacunaires), mais s'il existe des représentations de LEWIS (telles que d) et e)) qui ne présentent pas de lacune, elles représenteront mieux la réalité du composé. La représentation d) semble la plus acceptable car elle ne fait pas intervenir de séparation de charge, énergétiquement coûteuse. Remarquons qu'il n'existe pas de représentation de LEWIS permettant de respecter la règle de l'octet pour tous les atomes simultanément du fait du nombre impair d'électrons de valence.

Exercice résolu

Le dioxyde d'azote

Proposer une représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde d'azote NO_2 pour laquelle l'atome d'azote respecte la règle de l'octet.

Réponse :

La molécule de dioxyde d'azote possède $n_V = 1 \times 5 + 2 \times 6 = 17$ électrons de valence, soit 8 paires de valence et un électron célibataire. Une représentation de LEWIS possible est :

O–N=O

2.13 Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence

Origine de l'hypervalence

L'analyse spectroscopique de la molécule d'hexafluorure de soufre SF_6 montre que ce composé ne comporte que des liaisons soufre-fluor. Par conséquent, l'atome de soufre est au moins entouré de six paires de valence et dépasse la règle de l'octet.

Pour expliquer ce phénomène, revenons à la description orbitalaire de la liaison chimique :

la liaison s'établit par utilisation des électrons de valence de l'atome. Pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique (C, N, O...) ces électrons appartiennent aux orbitales atomiques (OA) $2s$ et $2p$, au nombre de 4. Les orbitales atomiques d'énergie immédiatement supérieures sont les OA $3s$. Pour l'atome de soufre, les électrons de valence sont les électrons des OA $3s$ et $3p$. Or, la couche de nombre quantique principal $n = 3$ est aussi constituée des OA $3d$, très proches en énergie des OA $3p$, qui pourront être utilisées pour conduire à la formation de liaisons. On dispose ainsi de $1+3+5 = 9$ orbitales pouvant contenir *a priori* autant de paires liantes.



À partir de la troisième période de la classification périodique, les atomes d'une molécule peuvent s'entourer de plus de 8 électrons, phénomène appelé **hypervalence**. En pratique, les atomes de phosphore P et de soufre S peuvent s'entourer de 4, 5 ou 6 paires de valence et les atomes d'halogène (Cl, Br, I) comme les atomes des gaz rares peuvent s'entourer de 4 à 8 paires de valence. Le phénomène d'hypervalence est totalement exclu pour les atomes de la deuxième période (C, N et O).

Hypervalence nécessaire

La molécule SF_6 possède $P_V = (6+6\times 7) \div 2 = 24$ paires de valence, et la représentation de LEWIS de la molécule est présentée figure 3.18. Le nombre de charge formelle de l'atome de soufre est bien de $c_F = 6-6 = 0$ et celui des atomes de fluor est de $c_F = 7-7 = 0$.

FIGURE 3.18 – Représentation de LEWIS de l'hexafluorure de soufre SF_6

Exercice résolu

Le pentachlorure de phosphore

Proposer une représentation de LEWIS du pentachlorure de phosphore PCl_5 pour lequel on observe expérimentalement que les cinq atomes de chlore sont liés à l'atome de phosphore.

Réponse :

La molécule PCl_5 possède $P_V = (5+5\times 7) \div 2 = 20$ paires de valence. Chaque atome de chlore est lié à l'atome de phosphore par une paire liante. Il reste donc 15 doublets à répartir. Chaque atome de chlore s'entoure de 3 paires non liantes afin de respecter la règle de l'octet.

On vérifie que la charge formelle des atomes de chlore et de l'atome de phosphore est bien nulle ($c_F(\text{Cl}) = 7-(3\times 2+1\times 1) = 0$ et $c_F(\text{P}) = 5-(5\times 1) = 0$).

Hypervalence préférable

Pour certains composés, l'hypervalence n'est pas indispensable à la description de LEWIS de la molécule, mais rend mieux compte de ses propriétés physiques. L'acide sulfurique H_2SO_4 illustre cela : pour cette molécule, $P_V = (2 \times 1 + 6 + 6 \times 4) \div 2 = 16$, ce qui conduit à une répartition des paires de valence, puis des charges formelles selon la figure 3.19.

FIGURE 3.19 – Représentation de LEWIS de l'acide sulfurique faisant respecter la règle de l'octet à tous les atomes.

Cette représentation de LEWIS suggère que les liaisons S−O sont de même nature (liaison simple), donc de longueur très voisine. Cependant on observe expérimentalement que les liaisons S−O (oxygène non lié à un hydrogène) sont plus courtes que les liaisons S–OH.
Cette représentation de LEWIS, si elle est correcte, n'est cependant pas la plus apte à rendre compte des propriétés de la molécule. L'analyse des longueurs de liaison conduit à préférer une représentation de LEWIS où les liaisons S−O (oxygène non lié à un hydrogène) sont des liaisons doubles. L'utilisation de la possibilité d'hypervalence de l'atome de soufre permet alors de proposer une autre représentation de LEWIS de l'acide (figure 3.20).

FIGURE 3.20 – Représentation de LEWIS de l'acide sulfurique utilisant la possibilité d'hypervalence de l'atome de soufre

Exercice résolu

L'ion chlorite

Proposer une représentation de LEWIS de l'ion ClO_2^- où tous les atomes respectent la règle de l'octet. Proposer deux représentations de LEWIS hypervalentes.

Réponse :

L'ion ClO_2^- possède $P_V = (1 \times 7 + 2 \times 6 - (-1)) \div 2 = 10$ paires de valence. La représentation de LEWIS pour laquelle tous les atomes respectent la règle de l'octet fait apparaître une séparation de charges. L'atome de chlore est dans la troisième période de la classification périodique : il peut être hypervalent. Deux autres représentations de LEWIS sont alors possibles et toutes les possibilités sont représentées figure ci-dessous.

En l'absence d'une étude systématique de toutes les propriétés des espèces étudiées, le bon réflexe est de proposer des représentations qui privilégient les **liaisons multiples**, et donc l'**hypervalence**, plutôt que la **séparation de charges** lorsque l'atome central appartient à la troisième période (ou plus) de la classification périodique. L'hypervalence est totalement exclue pour les atomes de la première période de la classification périodique.

2.14 Molécules possédant des atomes du bloc *d*

Les électrons de valence des atomes du bloc d de la période n sont les électrons ns, np et $(n-1)d$. On peut étendre les représentations de LEWIS des molécules à celles contenant des atomes du bloc d. La figure 3.21 en présente quelques exemples (Mn : [Ar]$3d^5\,4s^2$, Cr : [Ar]$3d^4\,4s^2$, Os : [Kr]$5s^2\,5p^6\,5d^6\,6s^2$).

FIGURE 3.21 – Représentation de LEWIS de molécules et ions faisant intervenir des atomes du bloc d.

Il faut toutefois noter que les représentations de LEWIS des molécules contenant des atomes du bloc d peuvent ne pas représenter correctement les propriétés physico-chimiques de la molécule. Ainsi, la représentation de LEWIS du trichlorure de fer $FeCl_3$ fait apparaître un électron célibataire, alors que cette molécule est plutôt réputée être un acide de LEWIS. Par ailleurs, sa géométrie dans l'espace ne correspond pas à celle prévue par une théorie (dite VSEPR), qui s'appuie sur les formules de LEWIS des édifices chimiques (cette théorie n'est pas examinée ici).

Exercice résolu

L'ion métavanadate

Proposer une représentation de LEWIS de l'ion métavanadate VO_4^{3-} faisant apparaître le moins de charges formelles (donnée : $Z(\mathrm{V}) = 23$).

Réponse :

La configuration électronique de l'atome de vanadium est V : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^3$. Les électrons de valence sont les électrons $4s$ et $3d$ au nombre de 5. Par conséquent l'ion métavanadate possède $P_\mathrm{V} = (1\times 5 + 4\times 6 - (-3)) \div 2 = 16$ paires de valence. Afin de faire apparaître le moins de charges formelles dans la représentation de LEWIS, il faut utiliser la possibilité d'hypervalence de l'atome de vanadium (voir figure ci-dessous).

2.15 Représentations de LEWIS et réactivité chimique

En introduction de ce chapitre, nous nous proposions d'expliquer pourquoi le trihydrurobore BH_3 réagit « facilement » avec l'ion hydrure H^-, alors que l'eau réagit avec un proton H^+. Le formalisme de LEWIS attribue une **lacune électronique** à BH_3, c'est-à-dire que cette molécule ne satisfait pas la règle de l'octet. Afin de pallier ce manque, la molécule de BH_3 peut s'associer à une molécule avec qui elle pourra partager un électron, afin de respecter la règle de l'octet. Inversement, le proton H^+ est porteur d'une lacune électronique, qu'il comblera avec la molécule d'eau alors qu'il ne le peut pas avec la molécule de trihydrurobore (figure 3.22).

FIGURE 3.22 – Réaction du trihydrurobore avec l'ion hydrure et de l'eau avec le proton

Ainsi, le formalisme de LEWIS permet, avec des outils modestes, d'expliquer et de justifier certains aspects de la structure et de la réactivité des ions et molécules.

3 Mésomérie

3.1 Plusieurs représentations de LEWIS possibles

Certains exemples (monoxyde d'azote ou acide sulfurique) ont montré que la représentation de LEWIS d'une molécule n'est pas forcément unique. Ceci signifie-t-il que les représentations des figures 3.19 et 3.20 modélisent deux molécules différentes ? Il n'en est rien : l'acide sulfurique est unique, mais le modèle de LEWIS dans lequel il a été choisi de le représenter autorise plusieurs réponses possibles. Il se peut toutefois que certaines formes de LEWIS représentent mieux certaines propriétés chimiques expérimentales que d'autres. Toutefois, c'est l'ensemble des formes de LEWIS possibles, appelées **formes mésomères** du composé, qui traduit au mieux la répartition des électrons de valence.

3.2 Délocalisation des électrons

$HNCO_2^{2-}$, dianion de l'acide carbamique, est un ion dont l'atome de carbone est central, et l'atome d'hydrogène est porté par l'atome d'azote. Plusieurs formes mésomères permettent de décrire l'ion dans le modèle de LEWIS. L'ensemble de ces représentations ne décrit qu'**un seul composé**, chaque forme mésomère est séparée de l'autre par une **flèche à deux pointes**, et l'ensemble des représentations est placée **entre deux crochets** (figure 3.23).

FIGURE 3.23 – Plusieurs représentations de LEWIS du dianion de l'acide carbamique

L'ensemble des formes mésomères montre que les deux charges formelles négatives (donc les électrons excédentaires) ne sont pas localisées sur deux atomes en particulier, mais sur trois atomes (O, O et N) ; on parle de **délocalisation des électrons**. Il est à noter que les trois formes mésomères ne sont pas les seules possibles. D'autres peuvent être déterminées, mais font apparaître des atomes qui ne respectent pas la règle de l'octet. Elles sont ici négligées car jugées « peu contributives » à la description de l'ion réel.

3.3 Formes mésomères et structure électronique

Lorsqu'une molécule possède des électrons qui peuvent être délocalisés, de nombreuses formes mésomères sont envisageables. Il ne faut pas oublier que l'objectif des formes de LEWIS est de fournir une description des molécules en accord avec les propriétés physico-chimiques de la molécule. Il faut donc s'abstenir de proposer certaines formes mésomères qui représenteraient peu la réalité. Pour cela certaines règles empiriques sont à respecter :

- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font respecter la **règle de l'octet** au plus grand nombre d'atomes de la molécule (en particulier pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique) ;
- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui font apparaître **le moins de séparation de charge** au sens des charges formelles ; cette modélisation peut être obtenue par l'utilisation de l'**hypervalence** pour les atomes de la troisième période, et au-delà ;
- les formes mésomères qui représentent le mieux la réalité sont celles qui attribuent les **charges formelles négatives** aux atomes **les plus électronégatifs** et les **charges formelles positives** aux atomes **les plus électropositifs**. Il est à noter que cette règle est parfois en contradiction avec la règle de l'octet, qui reste la plus importante à suivre.

Ainsi, le méthanal peut être décrit par trois formes mésomères (figure 3.24).

FIGURE 3.24 – Plusieurs représentations de LEWIS du méthanal.

La forme $M1$ est de loin la plus représentative de la molécule de méthanal car sans séparation de charge. La forme $M2$ représente un peu moins bien la réalité de cette molécule, car la règle de l'octet n'est pas suivie par l'atome de carbone et il y a séparation de charge. Cependant, cette forme reste légitime : en effet, on observe expérimentalement que le méthanal est capable de se lier grâce à son atome de carbone à un autre atome porteur d'un doublet non liant. Enfin, la forme $M3$ représente très peu la réalité, car non seulement l'oxygène ne respecte pas la règle de l'octet, mais de plus les charges formelles sont réparties en contradiction avec l'électronégativité relative de ces atomes ($\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$).

3.4 Symbole de mouvement électronique

La détermination d'une formule de LEWIS peut être un exercice assez long (calcul du nombre de paires de valence, du nombre de charge formelle pour chaque atome...) et apparaître encore plus fastidieuse lorsqu'il y a de nombreuses formes mésomères à dessiner. Pour aller plus vite, on dispose d'un outil : le **symbole des mouvements électroniques** à l'intérieur d'une représentation de LEWIS.

Principe de base

Une flèche traduit le changement de statut **d'un doublet d'électrons**.

> Une flèche part toujours d'un doublet électronique.

Un doublet non liant, affecté en totalité à un atome, peut formellement être engagé dans une liaison entre deux atomes : dans ce cas, il y a réaffectation des électrons de ce doublet qui sont désormais équitablement partagés entre les atomes en jeu. La flèche part du doublet dans sa position initiale, et pointe soit vers l'atome qui accepte le doublet, soit vers la position où il sera doublet de liaisons entre deux atomes. On ne fait que trouver une autre représentation de LEWIS, à partir d'une représentation de LEWIS supposée exacte. De ce fait, une flèche ne peut que partir d'un doublet non liant ou d'un doublet d'une liaison multiple.

Flèches de mouvement électronique

Dans la suite, on ne préjuge pas de la charge que portent les atomes A et B et des charges formelles attribuées aux atomes dans l'écriture initiale. Les charges qui sont représentées résultent du mouvement décrit. Un premier mouvement électronique possible consiste à attribuer un doublet de liaison multiple partagé entre deux atomes à un seul des deux atomes (figure 3.25).

$$\left[A{=}B \longleftrightarrow |\overset{\ominus}{A}{-}\overset{\oplus}{B}\square \right]$$

FIGURE 3.25 – Symbole de mésomérie attribuant un doublet de liaison multiple, partagé entre deux atomes, à un seul des deux atomes.

Lors de ce mouvement électronique, l'atome A récupère l'électron antérieurement partagé avec l'atome B. De ce fait, il gagne un nombre de charge formelle -1, et inversement, l'atome B gagne un nombre de charge formelle $+1$. D'autre part, le doublet liant initialement partagé est désormais intégralement porté par l'atome A : il prend le statut de **doublet non liant**. Inversement, une orbitale de B était occupée par le doublet liant et se retrouve vide : B est désormais porteur d'**une lacune électronique**. Soulignons ici que la notion de « mouvement des électrons » ne prétend pas *décrire* une réalité physique mais facilite le passage d'une écriture de LEWIS à une autre écriture de LEWIS. Ainsi le méthanal est une molécule qui peut être dessinée sous au moins deux formes mésomères, lesquelles sont décrites très rapidement grâce à l'outil des flèches de mouvement électronique (figure 3.26).

FIGURE 3.26 – Exemple de flèche de mouvement électronique permettant de décrire le méthanal sous deux formes mésomères.

Le mouvement électronique inverse prend la représentation de la figure 3.27.

FIGURE 3.27 – Symbole de mésomérie faisant partager un doublet entre deux atomes adjacents porteur d'une part d'un doublet non liant et d'autre part d'une lacune électronique.

Ici, l'écriture initiale a été choisie sans charges partielles. On peut, par exemple, symboliser le retour à la représentation de LEWIS neutre du méthanal (figure 3.28).

FIGURE 3.28 – Exemple de flèche de mouvement électronique permettant de décrire le méthanal sous deux formes mésomères.

Dans cet exemple, l'écriture initiale comporte des atomes affectés de charges partielles.

Combinaison de flèches de mouvement électronique

Le seul mouvement électronique décrit précédemment n'est que rarement utilisé seul car la description de l'ensemble des formes mésomères nécessite souvent de répartir différemment un grand nombre d'électrons dans la molécule. Ainsi, pour décrire les trois formes mésomères les plus représentatives de l'ion carbonate, on peut passer intermédiairement par une forme mésomère peu représentative ne respectant pas la règle de l'octet (figure 3.29).

FIGURE 3.29 – Utilisation des flèches de mouvement électronique pour représenter différentes formes mésomères de l'ion carbonate.

Mais, pour s'affranchir des formes mésomères les moins représentatives (celles où tous les atomes portent des charges partielles), deux flèches de mouvement électronique « **en cascade** » peuvent être représentées sur une même représentation de LEWIS (figure 3.30).

FIGURE 3.30 – Utilisation en cascade des flèches de mouvement électronique pour représenter différentes formes mésomères de l'ion carbonate

Exercice résolu

Formes mésomères de l'ion métavanadate

Proposer des flèches de mouvement électronique permettant de trouver toutes les formes mésomères les plus représentatives de l'ion métavanadate VO_4^{3-}.

Réponse :

Parmi les nombreuses formes mésomères qu'on peut représenter, 4 possèdent des charges négatives sur l'atome d'oxygène, plus électronégatif que l'atome de vanadium : ce sont les plus représentatives. Deux autres sont dessinées, mais modélisent moins bien l'ion car pour l'une d'elle, l'atome de vanadium (atome peu électronégatif) est porteur de la charge négative et pour l'autre la représentation fait apparaître une séparation de charges.

3.5 Système conjugué et longueur de liaison

Que se passe-t-il lorsque, dans une molécule, une même liaison entre deux atomes est décrite soit par une liaison simple, soit par une liaison double ? Citons deux exemples : la molécule de buta-1,3-diène (figure 3.31) et la molécule de benzène (figure 3.32).

FIGURE 3.31 – Deux formes mésomères du buta-1,3-diène.

Dans le cas du butadiène, on a $d(C^1C^2) = d(C^3C^4) = 134$ pm et $d(C^2C^3) = 146$ pm. On remarque que la liaison C^2C^3 est de longueur intermédiaire entre celle d'une liaison -C–C= simple (151 pm) et celle d'une liaison –C=C- double (133 pm, ce qui constitue un très faible écart avec $d(C^3C^4)$). Pour cette molécule, les critères précédemment édictés montrent que la structure à séparation de charges contribue faiblement à la description de la structure.

FIGURE 3.32 – Deux formes mésomères du benzène.

Dans le cas du benzène, les deux formes mésomères sont équivalentes et on ne peut trancher entre l'une ou l'autre. Les liaisons C–C sont toutes équivalentes, et expérimentalement on a $d(CC) = 139$ pm (il faut toutefois modérer le raisonnement : alors que la mésomérie prédit une structure carrée pour le cyclobuta-1,3-diène, l'expérience montre que la molécule est rectangulaire, ce qui constitue un exemple de limite du modèle de la mésomérie).

Enfin, la mésomérie permet d'expliquer l'**égalité des longueurs** des liaisons CO de l'ion carbonate (figure 3.30 page 168) dans un environnement isotrope : les trois formes mésomères sont symétriques ; elles représentent donc toutes la réalité de manière équivalente. Or chaque atome d'oxygène est représenté à deux reprises par une liaison simple, et à une reprise par une liaison double. Les trois liaisons CO sont donc identiques et présentent un caractère intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

4 Polarité des molécules

Les charges présentes dans les milieux matériels (protons localisés dans les noyaux des atomes et électrons en périphérie des atomes) n'occupent pas les mêmes régions de l'espace. Cette distribution inhomogène des charges permet de rendre compte des interactions entre deux molécules, ou entre un ion et une ou plusieurs molécules. Cela est essentiel pour expliquer les forces intermoléculaires, la cohésion des phases liquides, certaines propriétés des solvants et la solvatation des ions.

4.1 Notion de moment dipolaire électrostatique

Un **dipôle électrostatique** est constitué de deux charges électriques de signes opposés ($+\delta e$ et $-\delta e$, $\delta > 0$ et e charge élémentaire) séparées d'une distance $d = ||\overrightarrow{A^-A^+}||$ (figure 3.33).

On associe à cet ensemble de charges le **moment dipolaire**, grandeur vectorielle définie par :

$$\overrightarrow{\mu} = \delta e \overrightarrow{A^-A^+}$$

dont la norme est :

$$||\overrightarrow{\mu}|| = \delta e d.$$

Le champ électrique créé par le dipôle à la distance $r \gg d$, obtenu par un développement limité de l'infiniment petit $\frac{d}{r}$, est une fonction en $\frac{1}{r^3}$.

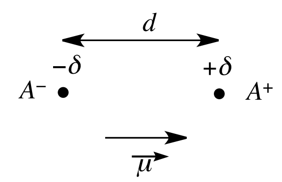


FIGURE 3.33 – Dipôle électrostatique.

4.2 Moment dipolaire d'une distribution de charge

Rendre compte des interactions entre deux distributions de charge (entre deux molécules par exemple) est d'autant plus difficile que les systèmes étudiés comportent de nombreuses charges. Il est nécessaire de procéder à des approximations. Nous utiliserons à notre niveau l'**approximation dipolaire** qui consiste à représenter la distribution réelle (celle des charges dans une molécule) par un dipôle électrostatique équivalent. Dans ce but, le **barycentre des charges positives**, noté A^+, (des charges négatives, noté A^-) est défini comme une position moyenne des charges positives (négatives) à laquelle on affecte la charge positive totale q (la charge négative totale, soit $-q$ avec q positif). Le dipôle équivalent est donc égal à :

$$\overrightarrow{\mu} = q\overrightarrow{A^-A^+}.$$

En première approximation, le comportement électrostatique de la molécule sera décrit par l'existence du dipôle électrostatique $\overrightarrow{\mu}$ appelé moment dipolaire électrique de la molécule. Lorsque le moment dipolaire électrique est non nul, la molécule est dite **polaire**.

Lorsque les barycentres des charges positives et des charges négatives coïncident, la molécule ne possède pas de moment dipolaire. La molécule est dite **apolaire**.

4.3 Moment dipolaire des molécules diatomiques

Les molécules diatomiques peuvent constituer un dipôle électrostatique si le **barycentre des charges négatives** (les électrons) et le **barycentre des charges positives** (les protons) ne coïncident pas dans l'espace. Ainsi, pour la molécule de chlorure de lithium LiCl le barycentre des charges négatives et le barycentre des charges positives sont sur l'axe internucléaire (figure 3.34). L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome de lithium, le barycentre des charges négatives est plus proche du noyau de chlore que ne l'est le barycentre des charges positives.

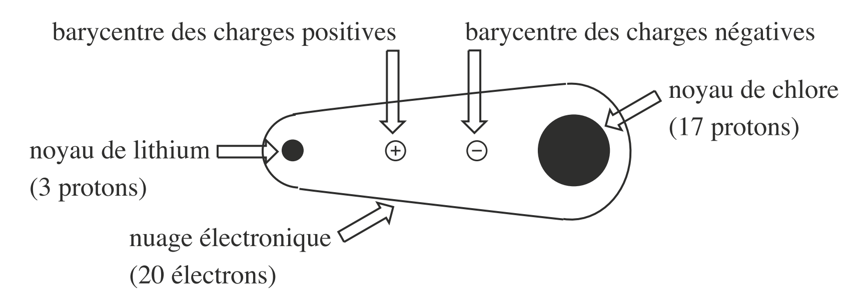


FIGURE 3.34 – Représentation schématique de la répartition des charges positives et négatives autour de la molécule de chlorure de lithium.

4.4 Molécules polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, en première approximation, le moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$ de la molécule peut être considéré comme la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons de la molécule. Cette grandeur étant vectorielle, la direction et le sens des vecteurs à sommer sont essentiels à sa détermination. Par conséquent, la connaissance de la géométrie dans l'espace de la molécule est indispensable.

Notons que l'approximation de la **somme des moments dipolaires** de liaison est d'autant meilleure que la molécule porte peu de doublets non liants. En effet, la présence de doublets non liants modifie notablement la répartition des électrons par rapport à une répartition considérée uniquement avec les doublets liants entre les atomes.

4.5 Influence de la géométrie sur le moment dipolaire

La géométrie des molécules permet d'expliquer pourquoi la molécule BeH_2 est apolaire (son vecteur moment dipolaire électrostatique est nul) alors que la molécule H_2O est polaire (son vecteur moment dipolaire est non nul). En effet, dans l'approximation de la **somme des moments dipolaires** de liaison, le moment dipolaire de la molécule est la somme des moments dipolaires de chaque liaison (figure 3.35).

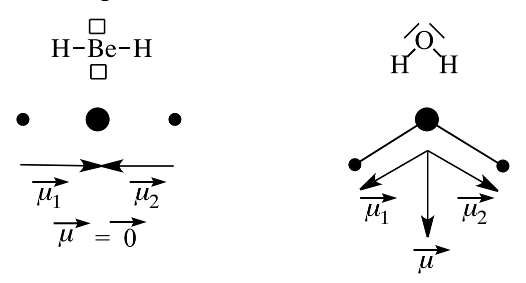


FIGURE 3.35 – Polarité des molécules BeH_2 et H_2O

Cette somme étant vectorielle, ce calcul ne peut se faire sans la connaissance de la géométrie dans l'espace de la **molécule**. La molécule BeH_2 est **linéaire** alors que la **molécule** H_2O

est **coudée**. De ce fait, les deux moments dipolaires des liaisons Be–H sont parfaitement opposés, conduisant à une somme vectorielle nulle, ce qui n'est pas le cas pour la molécule d'eau.

De façon plus générale, l'existence de certains éléments de symétrie conduit à un moment dipolaire nul. Une molécule qui possède un centre de symétrie ne possède pas de moment dipolaire

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définition de l'énergie de liaison
- Ordre de grandeur d'une énergie de liaison
- Électrons de valence dans un édifice moléculaire
- Règle de l'octet
- Existence des situations d'hypervalence
- Existence de composés déficients en électrons
- Liaisons multiples
- Existence de charges formelles et formules avec séparation de charge
- Existence de plusieurs écritures de LEWIS pour certains édifices moléculaires
- Relations entre structures de LEWIS et réactivité chimique
- Distribution de charges dans les molécules, moment dipolaire d'une distribution de charge, polarité d'une liaison
- Influence de la géométrie sur le moment dipolaire d'une molécule

SAVOIRS-FAIRE

- Écrire une formule de LEWIS, cas des édifices avec électron célibataire
- Décompter des électrons de valence dans un édifice
- Être capable de préciser les charges formelles sur les atomes
- Estimer l'aptitude d'une formule de LEWIS à décrire un édifice
- Connaître le formalisme (flèches courbes) qui relie deux écritures de LEWIS décrivant un même édifice
- Déterminer un indice de liaison
- Commenter l'évolution des distances interatomiques en fonction de l'indice de liaison
- Appliquer la règle de composition vectorielle des moments dipolaires
- Prendre en compte la géométrie d'une molécule pour estimer sa polarité

MOTS-CLÉS

- énergie de liaison
- électrons de valence
- formule de LEWIS
- règle du duet
- règle de l'octet
- hypervalence
- composés déficients en électron
- charges formelles
- séparation de charges
- formes mésomères
- liaisons multiples
- lacune électronique
- dipôle électrostatique
- moment dipolaire d'une distribution de charges

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 153 Représentations de LEWIS du méthane et du dichlore
Page 155 Le dioxyde de carbone
Page 155 Le trichlorure d'aluminium
Page 157 L'ion oxonium
Page 160 Le dioxyde d'azote
Page 161 Le pentachlorure de phosphore
Page 162 L'ion chlorite
Page 163 L'ion métavanadate
Page 168 Formes mésomères de l'ion métavanadate

TESTEZ-VOUS

1. Dans une molécule, le nombre total d'électrons de valence est calculé à partir de la configuration électronique fondamentale des atomes la constituant.

A ❑ vrai
B ❑ faux

2. Dans un ion, le nombre total d'électrons de valence est calculé à partir de la configuration électronique fondamentale des atomes le constituant.

A ❑ vrai
B ❑ faux

3. Dans un édifice (atome ou ion), un atome d'oxygène engagé dans trois liaisons et qui vérifie la règle de l'octet porte une charge formelle :

A ❑ positive
B ❑ nulle
C ❑ négative

4. Dans un édifice (atome ou ion), un atome d'azote engagé dans quatre liaisons et qui vérifie la règle de l'octet porte une charge formelle :

A ❑ positive
B ❑ nulle
C ❑ négative

5. Un atome de la deuxième ligne vérifie obligatoirement la règle de l'octet.

A ❑ vrai
B ❑ faux

6. Un atome de la deuxième ligne ne peut présenter le phénomène d'hypervalence.

A ❑ vrai
B ❑ faux

7. Pour les atomes de la troisième ligne (ou plus), le phénomène d'hypervalence est préférable à celui de séparation de charges.

A ❑ vrai
B ❑ faux

TESTEZ-VOUS

8. L'augmentation de l'indice de liaison entre deux atomes se traduit géométriquement par :

A ❑ une augmentation de la distance internucléaire

B ❑ l'absence de variation de la distance internucléaire

C ❑ une diminution de la distance internucléaire

9. Il suffit qu'une molécule soit constituée d'atomes d'électronégativité différente pour posséder un moment dipolaire.

A ❑ vrai

B ❑ faux

3.1 Représentation de LEWIS de molécules à liaisons simples (★)

Calculer les nombres de paires de valence et donner la représentation de LEWIS des molécules suivantes :

1. L'eau H_2O, le sulfure d'hydrogène H_2S et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Remarque : une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène s'appelle de l'eau oxygénée).

2. Le méthane CH_4 (gaz naturel), le tétrachlorométhane CCl_4 (solvant dont l'usage tend à disparaître car cancérogène), et $SiHCl_3$.

3. L'ammoniac NH_3, l'hydroxylamine NH_2OH et le trichlorure de phosphore PCl_3.

4. Le chlorure d'hydrogène HCl (dont la solution aqueuse s'appelle l'acide chlorhydrique) et le chlorure d'iode ICl.

3.2 Représentation de LEWIS d'ions simples (★)

Calculer les nombres de paires de valence et donner la représentation de LEWIS des ions suivants :

1. L'ion oxonium H_3O^+ et l'ion H_3S^+.

2. L'ion ammonium NH_4^+ et l'ion phosphonium PH_4^+.

3. L'ion tétrahydruroborate BH_4^- et l'ion tétrafluoroborate BF_4^- ;

4. L'ions hypobromite BrO^-, l'ion peroxyde O_2^{2-} et l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$.

3.3 Représentation de LEWIS de molécules à liaisons multiples (★)

Proposer des représentations de LEWIS pour les molécules suivantes. Quand plusieurs représentations de LEWIS sont possibles, préciser celle qui représente le mieux la réalité.

1. Le phosgène $COCl_2$, gaz très toxique, produit à plusieurs milliers de tonnes par an pour l'industrie des polymères (l'atome de carbone est un atome central).

2. Le dioxyde de carbone CO_2.

3. L'acide cyanhydrique HCN, gaz toxique ayant l'odeur d'amande amère.

4. L'éthyne C_2H_2, de nom commun acétylène, utilisé dans les chalumeaux.

5. Le diazote N_2.

3.4 Représentation de LEWIS de molécules et d'ions (★★)

Donner les représentations de LEWIS des molécules ou ions suivants : HNO_2, O_3 (pas de cycle), N_3^- (pas de cycle), SO_2, SO_3.

3.5 Composés possédant des lacunes électroniques (★★)

1. Proposer une représentation de LEWIS des composés suivants : hydrure de lithium LiH, dihydrure de béryllium BeH_2, tribromure de bore BBr_3, azoture d'aluminium AlN, trichlorure d'aluminium $AlCl_3$. Lorsque plusieurs formes mésomères sont possibles, discuter de leur aptitude à décrire la molécule.

2. À l'état solide, le trichlorure d'aluminium existe en fait sous forme d'un dimère Al_2Cl_6. Proposer une représentation de LEWIS.

3.6 Molécule de fluorure d'hydrogène (★★)

La molécule de fluorure d'hydrogène HF possède un moment dipolaire électrique de 1,98 D. La distance H–F dans la molécule est égale à 91,8 pm.
Calculer le caractère ionique partiel de la liaison, c'est-à-dire la fraction de charge élémentaire que l'on doit localiser sur chaque atome pour retrouver le moment dipolaire.

Données : on rappelle qu'un debye, noté D est égal à $\frac{1}{3}.10^{-29}$ C·m.

Charge élémentaire $e = 1{,}60.10^{-19}$ C.

APPROFONDIR

3.7 Comparaison du fluorométhane et du trifluorométhane (★★★)

Le moment dipolaire électrique de la molécule de fluorométhane CH_3F vaut $5{,}97.10^{-30}$ C·m, celui de la molécule de trifluorométhane CHF_3 est de $5{,}47.10^{-30}$ C·m. Ces deux molécules sont supposées être des tétraèdres réguliers. On admet la formule de composition des moments dipolaires de liaison : la différence d'électronégativité entre deux atomes d'une molécule se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire de liaison et le moment dipolaire total de la molécule est la somme vectorielle de ces moments dipolaires de liaison. On propose aussi une formule empirique qui relie la fraction de charge élémentaire δ qui apparaît sur les atomes engagés dans une liaison à la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ (cette grandeur est positive) entre ces deux atomes :

$$\delta = 0,16\Delta\chi + 0,035(\Delta\chi)^2$$

Données :

Atome	H	F	C
Électronégativité	2,2	4,1	2,5

Longueurs de liaison : d(C–H) = 109 pm ; d(C–F) =140 pm
Charge élémentaire : $e = 1{,}60.10^{-19}$ C.

1. Montrer que dans le cadre du modèle proposé, les molécules de fluorométhane et de trifluorométhane devraient posséder le même moment dipolaire.

2. Calculer, à partir du modèle proposé, le moment dipolaire attendu pour le fluorométhane.

3. Comment expliquer les désaccords observés ?

3.8 Le protoxyde d'azote (d'après Mines d'Albi 2005) (★★)

Sachant que la molécule de protoxyde d'azote N_2O (gaz relaxant utilisé en chirurgie pour de petites interventions) possède un moment dipolaire $\mu = 5{,}6.10^{-31}$ C·m, montrer qu'aucune de deux formes de LEWIS ci-dessous de la molécule ne peut rendre compte à elle seule de la valeur de son moment dipolaire.

$$\overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{N}=O \longleftrightarrow N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}$$

Expliquer alors pourquoi la structure réelle de la molécule est représentée par une superposition des deux formes précédentes.

Données : les longueurs des liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm et la charge élémentaire est $e = 1{,}60.10^{-19}$ C.

3.9 Étude des trihalogénures de bore (★★)

Le bore ($Z = 5$) forme avec les éléments halogène (notés X de façon générique) des molécules de formule BX_3.

1. Écrire la représentation de LEWIS de BX_3.

2. La table ci-dessous indique les distances $d(B-X)$ dans les molécules BX_3 et les rayons covalents des atomes simplement liés :

Élément	B	F	Cl	Br	I
$r_{cov.}$ / pm	90	71	99	114	133
$d(B-X)$ / pm		130	175	187	210

Comparer les longueurs de liaison à celles prévues à partir des rayons covalents. Commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.

3.10 Relation structure-propriété pour un couple acide-base (★★★)

On relève pour les couples acide-base les constantes d'acidité suivantes, ramenées au solvant eau et à 25 °C :

- $pK_{A1}(HClO/ClO^-) = 7{,}5$
- $pK_{A2}(HClO_2/ClO_2^-) = 1{,}9$
- $pK_{A3}(HClO_3/ClO_3^-) = -2{,}7$

1. Donner les représentations de LEWIS les plus représentatives des acides et des bases des trois couples ci-dessus, sachant que l'atome d'hydrogène est toujours lié à un atome d'oxygène, et que le chlore est l'atome central pour les couples 2 et 3.

2. Proposer une représentation de LEWIS des espèces du couple $HClO_4/ClO_4^-$.

3. Une formule approchée dans le cas des oxoacides tels que ceux présentés ici propose de donner, de façon approchée, le pK_A d'un couple acide-base par la formule $pK_A = a - bn$ où a et b sont deux constantes et n représente le nombre d'atomes d'oxygène liés au chlore (atome central). Déterminer le couple (a, b) en effectuant une régression linéaire avec les trois données de l'énoncé. Appliquer la formule obtenue au cas du couple $HClO_4/ClO_4^-$ et la comparer à la valeur $pK_{A4}(HClO_4/ClO_4^-) = -10$ relevée dans la littérature.

4. Expliquer, par une analyse structurale, l'ordre relatif d'acidité observé pour les quatre couples acide-base.

3.11 Propriétés des composés de l'arsenic (Mines-Ponts) (★★)

L'arsenic est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques, l'arsenic gris ordinaire (masse volumique $\rho = 5930\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et l'arsenic jaune métastable (masse volumique $\rho' = 1970\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Il est admis que l'élément fut isolé par MAGNUS au début du treizième siècle. L'arsenic est présent dans plusieurs minérais, notamment l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4), et le mispickel (ou arsénopyrite FeAsS). L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsénicaux.

1. Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As, et l'antimoine Sb. Les trois atomes, azote ($Z = 7$), phophore P ($Z = 15$) et arsenic ($Z = 33$) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?

2. Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois atomes en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?

3. L'arsenic As peut donner deux bromures $AsBr_3$ et $AsBr_5$. Représenter selon LEWIS, la formule de chacun de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N et P ? Justifier.

4. L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-}. Donner une représentation de LEWIS de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic de la structure.

5. Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As–O ont même longueur mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ?

6. Donner la formule brute des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.

7. La solubilité de l'ammoniac NH_3 dans l'eau est très élevée alors que celle de l'arsine AsH_3 est beaucoup plus faible. Proposer une explication.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.A. ; 2.B. ; 3.A. ; 4.A. ; 5.B (BCl_3 stable), 6.A. ; 7.A. ; 8.C. ; 9.B. (ex. : CO_2, SO_3)

3.1 Représentation de LEWIS de molécules à liaisons simples

1. Le nombre de paires de valence pour chacune des molécules est :

$$P_V(H_2O) = P_V(H_2S) = (2\times 1 + 1\times 6) \div 2 = 4 \quad \text{et} \quad P_V(H_2O_2) = (2\times 1 + 2\times 6) \div 2 = 7$$

conduisant aux représentations de LEWIS suivantes, où tous les atomes respectent la règle de l'octet :

H–O–H H–S–H H–O–O–H

2. De la même manière :
$P_V(CH_4) = (1\times 4 + 4\times 1) \div 2 = 4$, $P_V(CCl_4) = (1\times 4 + 4\times 7) \div 2 = 16$ et
$P_V(SiHCl_3) = (1\times 4 + 1\times 1 + 3\times 7) \div 2 = 13$, ce qui conduit aux représentations de LEWIS suivantes :

CH_4 CCl_4 $SiHCl_3$

3. $P_V(NH_3) = (1\times 5 + 3\times 1) \div 2 = 4$; $P_V(NH_2OH) = (1\times 5 + 3\times 1 + 1\times 6) \div 2 = 7$ et
$P_V(PCl_3) = (1\times 5 + 3\times 7) \div 2 = 13$, d'où les représentations de LEWIS :

NH_3 NH_2OH PCl_3

La façon d'écrire la formule brute de NH_2OH suggère que l'atome d'azote est entouré des groupes –H, –H et –OH, excluant ainsi toute autre représentation de LEWIS.

3.

4. $P_V(HCl) = (1\times 1 + 1\times 7) \div 2 = 4$ et $P_V(ICl) = (1\times 7 + 1\times 7) \div 2 = 7$ d'où :

H–Cl I–Cl

3.2 Représentation de LEWIS d'ions simples

Le nombre de paires de valence pour chacun des ions est :

$$P_V(H_3O^+) = P_V(H_3S^+) = (3\times 1 + 1\times 6 - 1) \div 2 = 4.$$

La répartition des paires de valence en respectant la règle de l'octet permet de calculer les charges formelles : $c_F(H) = 1 - 1 = 0$ et $c_F(O) = c_F(S) = 6 - 5 = +1$ conduisant aux représentations de LEWIS suivantes, où tous les atomes respectent la règle de l'octet :

2. $P_V(NH_4^+) = P_V(PH_4^+) = (1 \times 5 + 4 \times 1 - 1) \div 2 = 4$. La répartition des paires de valence en respectant la règle de l'octet permet de calculer les charges formelles :

$$c_F(H) = 1 - 1 = 0 \quad \text{et} \quad c_F(N) = c_F(P) = 5 - 1 = +1,$$

d'où :

3. $P_V(BH_4^-) = (1 \times 3 + 4 \times 1 - (-1)) \div 2 = 4$. Après avoir réparti les paires de valence, le calcul des charges formelles conduit à : $c_F(B) = 3 - 4 = -1$. On s'abstient maintenant de plus de calculs en travaillant par analogie : l'environnement électronique de l'atome de bore est le même dans les deux ions. Les représentations de LEWIS sont :

4. En appliquant la même méthode :

3.3 Représentation de LEWIS de molécules à liaisons multiples

1. Le nombre de paires de valence du phosgène est de :

$$P_V = (1 \times 4 + 1 \times 6 + 2 \times 7) \div 2 = 12.$$

Seule l'existence d'une double liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène permet d'assurer le respect de la règle de l'octet pour tous les atomes de la molécule, chaque atome ayant une charge formelle nulle.

M¹ *M³* *M²*

Les formes mésomères contribuent peu à la structure réelle de la molécule : elles sont toutes à séparation de charge, ne respectent pas la règle de l'octet (M^1 et M^2). M^2 représente encore moins la réalité que M^1 car elle attribue la charge formelle -1 à l'atome le plus électropositif.

2.3.4.5. Le même raisonnement permet de trouver les représentations de LEWIS des autres molécules :

O=C=O H−C≡N| H−C≡C−H |N≡N|

Aucune autre forme mésomère envisageable ne représente bien la réalité car toutes font apparaître au moins une séparation de charges.

3.4 Représentation de LEWIS de molécules

La molécule d'acide nitreux HNO_2 a pour représentation de LEWIS :

H−O−N=O

La molécule d'ozone O_3 a pour représentation de LEWIS :

[O=O⊕−O⊖ ⟷ ⊖O−O⊕=O]

Expérimentalement, on établit que la molécule n'est pas linéaire mais coudée. Notons que les charges formelles introduites par le formalisme de LEWIS trouvent une confirmation expérimentale dans l'existence d'un moment dipolaire où la partie positive du dipôle est l'atome d'oxygène central. L'existence de deux formes mésomères équivalentes permet d'expliquer l'existence d'un moment dipolaire colinéaire à l'axe de symétrie de la molécule.
La représentation de LEWIS la mieux adaptée à la description de l'ion azoture N_3^- est représentée ci-dessous :

⊖N=N⊕=N⊖

Le soufre appartient à la troisième période de la classification périodique : il est donc possible de proposer des représentations de LEWIS où l'atome de soufre ne vérifie pas la règle de l'octet. On propose donc pour le dioxyde de soufre l'écriture suivante :

O=S=O

La molécule est coudée.
La molécule de trioxyde de soufre a la structure de LEWIS suivante.

O=S(=O)=O

La molécule est plane et est invariante par une rotation de 120° autour de l'axe passant par l'atome central et orthogonal au plan de la molécule.
La somme des trois moments dipolaires de liaison est donc égale à zéro, l'atome de soufre central ne possède pas de doublets non liants et en conséquence la molécule de possède pas de moment dipolaire.

3.5 Composés possédant une ou plusieurs lacunes électroniques

1. L'hydrure de lithium possède une paire de valence. L'atome de lithium est donc entouré de trois lacunes électroniques. Les représentations de LEWIS sont données à la figure suivante :

Tous ces composés présentent des lacunes électroniques (deux pour le béryllium, une pour le bore et l'aluminium). Les molécules qui présentent un doublet non liant sur l'atome adjacent à l'atome porteur de la lacune peuvent être représentées sous une forme mésomère avec séparation de charges, cependant moins apte à décrire la molécule.

2. La lacune portée par un atome d'aluminium peut être comblée par le doublet non liant d'un atome de chlore d'une autre molécule. Ainsi par une réaction chimique (les formes représentées ne sont pas des formes mésomères), on forme le dimère :

3.6 Molécule de fluorure d'hydrogène

Le moment dipolaire est décrit ici par une charge partielle $+\delta e$ sur l'atome d'hydrogène et $-\delta e$ sur l'atome de fluor. Ainsi, le module μ du moment dipolaire de la molécule est de :

$$\mu = \delta e d(\mathrm{H-F})$$

ce qui conduit à la fraction de charge δ portée par chaque atome :

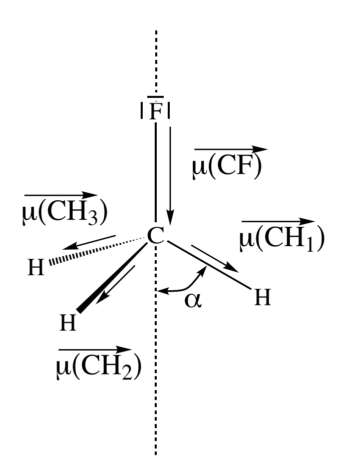
$$\delta = \frac{\mu}{ed(\mathrm{H-F})}$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\delta = \frac{1,98.\frac{1}{3}.10^{-29}}{(1,60.10^{-19}.91,8.10^{-12})} = 0,45.$$

3.7 Comparaison du fluorométhane et du trifluorométhane

1. Remarque préliminaire importante : dans un tétraèdre régulier, l'angle θ entre deux directions pointant du centre du tétraèdre vers un sommet est tel que le cosinus de l'angle est égal à $-\frac{1}{3}$. Le moment dipolaire est porté par les éléments de symétrie de la molécule : dans les molécules de trifluorométhane et de fluorométhane, il est donc porté par l'axe de symétrie de révolution d'ordre 3, c'est-à-dire la liaison C–H dans la molécule de trifluorométhane et la liaison C–F dans le fluorométhane.



La projection des différents moments dipolaires de liaison sur cet axe conduit à :

- pour le fluorométhane : $\mu_1 = \mu$(CF)+3μ(CH).cos(α) où α est l'angle entre la liaison C–H et l'axe de révolution. Nous avons $\alpha = \pi - \theta$ et donc :

$$\mu_1 = \mu(\text{CF}) + 3\mu(\text{CH}).\cos(\pi - \theta) = \mu(\text{CF}) - 3\mu(\text{CH}).\cos(\theta)$$

  soit :

$$\mu_1 = \mu(\text{CF}) - 3\mu(\text{CH}).(-\frac{1}{3}) = \mu(\text{CF}) + \mu(\text{CH})$$

- pour le trifluorométhane : μ_2=μ(CH)+3μ(CF).cos(α) où α est l'angle entre la liaison C–F et l'axe de révolution. Nous avons α=$\pi - \theta$ et donc :

$$\mu_2 = \mu(\text{CH}) + 3\mu(\text{CF}).\cos(\pi - \theta) = \mu(\text{CH}) - 3\mu(\text{CF}).\cos(\theta)$$

  soit :

$$\mu_2 = \mu(\text{CH}) - 3\mu(\text{CF})(-\frac{1}{3}) = \mu(\text{CH}) + \mu(\text{CF}) = \mu_1.$$

2. Pour la liaison C–H, la différence d'électronégativité conduit au moment dipolaire de liaison μ(CH) dont la valeur est prédite par la formule empirique proposée par l'énoncé :

$$\mu(\text{CH}) = e\delta(\text{CH})d(\text{CH})$$

soit *numériquement* :

$$\mu(\text{CH}) = 1,602.10^{-19}.(0,16 \times 0,3 + 0,035 \times (0,3)^2).109.10^{-12} = 8{,}92.10^{-31}\ \text{C}\cdot\text{m}.$$

On notera la très faible valeur du moment dipolaire de la liaison C−H. Pour la liaison C–F :

$$\mu(\text{CF}) = 1,60.10^{-19}.(0,16 \times 1,6 + 0,035 \times (1,6)^2) \times 140.10^{-12} = 7{,}74.10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}.$$

Le moment dipolaire prévu est donc :

$$\mu_1 = (7,75 + 0,89).10^{-30} = 8{,}63.10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}$$

soit une valeur notablement supérieure à celle mesurée.

3. Les désaccords observés sont dus à la non-validité de l'hypothèse d'additivité : il n'est pas possible d'évoquer la polarité d'une liaison C–H sans spécifier la nature des autres atomes liés au carbone, cette remarque étant valable pour toutes les liaisons.

3.8 Le protoxyde d'azote

Dans l'hypothèse où une seule forme mésomère décrit la molécule de protoxyde d'azote, le moment dipolaire électrique correspondrait à celui de deux charges unité de signe opposée distantes de 120 pm, soit :

$$\mu = 1{,}602.10^{-19}.120.10^{-12} = 1{,}92.10^{-29}\ \mathrm{C}$$

valeur considérablement supérieure à celle observée expérimentalement. Les moments dipolaires de chaque forme mésomère sont de sens opposé : la molécule réelle est décrite par la superposition des deux formes et le moment dipolaire global, somme vectorielle des deux contributions est donc inférieur en module à chaque contribution. La *valeur numérique* très faible montre même que les deux formes mésomères contribuent de façon comparable à la description de la molécule.

3.9 Étude des trihalogénures de bore

1. La formule de LEWIS la plus représentative de la molécule BX_3 est :

```
 X
□B–X
 X
```

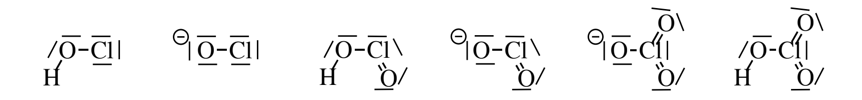
2. La distance B–X est plus courte que celle prévue par la somme des rayons covalents des atomes simplement liés. On note dans le tableau suivant $\Delta d(\mathrm{B}-X)$ la différence entre la longueur observée et la longueur prévue à partir des rayons covalents des atomes simplement liés.

Halogène	F	Cl	Br	I
$r_{\mathrm{cov}}(\mathrm{B})+r_{\mathrm{cov}}(X)$ / pm	161	189	204	223
$\Delta d(\mathrm{B}-X)$ / pm	−31	−24	−17	−13

L'écart diminue quand on descend dans la colonne. Ce phénomène s'explique par l'existence d'une orbitale vacante sur le bore : en conséquence, il est possible d'écrire des formes mésomères qui permettent au bore de vérifier la règle de l'octet et qui font apparaître un caractère de liaison double aux liaisons bore/halogène. Cette interaction est d'autant plus forte que les atomes ont des dimensions comparables et que les nombres quantiques principaux sont identiques : c'est pour cela que l'effet est le plus sensible pour le fluor.

3.10 Relation structure-propriété pour un couple acide-base

1. En utilisant la possibilité d'hypervalence de l'atome de chlore (qui appartient à la troisième période de la classification), on établit rapidement :



2. De la même manière, nous avons :



3. En effectuant la régression linéaire sur les trois données, nos obtenons la relation $pK_A = a - bn$ où n est le nombre d'atomes d'oxygène seulement liés à l'atome de chlore dans la forme acide avec $a = 7,3$ et $b = -5,1$ et un coefficient de corrélation égal à 0,998, ce qui est acceptable (plus ce coefficient est proche de 1 et plus la corrélation linéaire est adéquate pour décrire le comportement). Remarquons que l'application de la formule aux trois *valeurs numériques* donne : 7,3 (7,5), 2,2 (1,9) et $-2,9(-2,7)$ (les valeurs expérimentales ont été indiquées entre parenthèses). Appliquée au cas de l'acide perchlorique ($n = 3$), nous obtenons la valeur $-8,0$, ce qui traduit bien le fait que l'acide perchlorique est un acide très fort. Mais cela montre aussi les limites de la relation linéaire proposée : elle conduit à une sous-estimation de la valeur proposée pour la constante d'acidité de l'acide perchlorique.

4. Plus la charge formelle d'un ion est délocalisée sur un grand nombre d'atomes, plus cet ion est stable par rapport à des ions de la même série qui lui sont structurellement comparables. Or pour un couple acide/base dont l'acide est neutre et la base anionique, plus la base est stable, plus le pK_A du couple est faible. Pour les quatre bases étudiées, la charge formelle négative est délocalisée par mésomérie sur 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène en plus de la délocalisation sur l'atome de chlore.

L'étude structurale permet donc de comprendre l'ordre relatif des pK_A :

$$pK_{A1} > pK_{A2} > pK_{A3} > pK_{A4}$$

3.11 Propriétés des composés de l'arsenic

1. Ces trois atomes sont dans la même colonne de la classification périodique (configuration électronique en ns^2np^3, avec $n = 2,3$ et 4), et comportent chacun $7-2 = 15-(8+2) = 33-(18+8+2) = 5$ électrons de valence. Ils ont donc une couche de valence isoélectronique.

2. Ces atomes peuvent donc s'entourer de trois liaisons covalentes lorsque la charge est nulle. Cependant, la formation de liaisons chimiques s'expliquant par la mise en commun d'électrons, les atomes de phosphore utilisent pour former ces liaisons leurs orbitales atomiques de valence, soit les orbitales $3s$ et $3p$. Néanmoins, les orbitales $4s$ et $4p$ sont aussi vacantes et très proches en énergie des $3p$ et peuvent être utilisées pour créer des liaisons avec des atomes voisins. Il en est de même pour l'arsenic avec ses orbitales de valence $4s$ et $4p$ et les orbitales voisines vacantes mais proches en énergie $5s$ et $5p$. Ces

deux atomes peuvent donc s'entourer, contrairement à l'atome d'azote, de plus de huit électrons. C'est le phénomène d'hypervalence (ou extension de valence).

3. Pour $AsBr_3$, le nombre de paires de valence est égal à $P_V = \dfrac{1 \times 5 + 3 \times 7}{2} = 13$. Si on décrit les liaisons As–Br par des liaisons simples (3 paires), il reste trois paires non liantes sur les atomes de brome et il reste donc $13 - 3 - 3 \times 3 = 1$ paire non liante sur l'atome d'arsenic central. Pour $AsBr_5$, le décompte du nombre de paires de valence conduit à : $P_V = \dfrac{1 \times 5 + 5 \times 7}{2} = 20$. Un calcul similaire conduit à l'absence de doublet non liant sur l'arsenic dans la molécule de pentabromure de phosphore. Les représentations de LEWIS sont les suivantes :

Les charges formelles portées par les atomes d'arsenic sont nulles dans les molécules de $AsBr_3$ et $AsBr_5$. Les bromures NBr_3 et PBr_3 existent aussi (il n'y a pas d'hypervalence). En revanche, seul PBr_5 existe, l'analogue azoté est exclu car l'atome d'azote, de la deuxième période de la classification périodique ne peut pas connaître d'extension de valence.

4. Pour les ions arsénite, le nombre de paires de valence est égal à : $P_V = \dfrac{1 \times 5 + 3 \times 6 + 3}{2} = 13$. On commence à dessiner le squelette de l'ion (écriture 1) en utilisant trois paires pour créer trois liaisons simples arsenic/oxygène, puis on complète avec $13 - 3 = 10$ paires de manière à ce que chaque atome vérifie la règle de l'octet (écriture 2) et on calcule les charges formelles portées par les atomes : $C_F(\text{As}) = 5 - 5 = 0$ et $C_F(\text{O}) = 6 - 7 = -1$. Nous obtenons une écriture de LEWIS (écriture 3) et en déduisons une écriture mésomère (écriture 4).

Pour les ions arséniate, le nombre de paires de valence est égal à : $P_V = \dfrac{1 \times 5 + 4 \times 6 + 3}{2} = 16$. On commence à dessiner le squelette de l'ion (écriture 1) en utilisant quatre paires pour créer trois liaisons simples arsenic/oxygène, puis on complète avec $16 - 4 = 12$ paires de manière à ce que chaque atome vérifie la règle de l'octet (écriture 2) et on calcule les charges formelles portées par les atomes : $C_F(\text{As}) = 5 - 4 = +1$ et $C_F(\text{O}) = 6 - 7 = -1$. Nous obtenons une écriture de LEWIS (écriture 3) et en déduisons une écriture mésomère (écriture 4) qui sera préférée car il n'y a pas de séparation de charges (possibilité d'hypervalence). Il est possible d'écrire trois autres écritures mésomères.

5. Pour les ions arsénite, la représentation de LEWIS met en évidence le rôle strictement identique des trois atomes d'oxygène de l'ion. Cela signifie qu'une seule distance As–O est observée. L'écriture des différentes formes mésomères rend compte de ce fait : les trois écritures qui font apparaître une double liaison entre l'atome d'arsenic et un atome d'oxygène sont équivalentes, de même stabilité et rendent compte de la même façon de la structure de l'ion.

La situation est de même nature dans l'ion arséniate.

Les atomes d'oxygène jouent un rôle strictement équivalent et les longueurs de liaison As–O sont donc identiques. La différence entre les deux structures est le partage de la double liaison entre plusieurs sites : la liaison double se partage entre trois liaisons As–O dans l'ion arsénite et entre quatre liaisons As–O dans l'ion arséniate. Le caractère de liaison double est donc plus faible dans l'ion arséniate que dans l'ion arsénite. Il n'y a donc pas de raison que les distances As-O soient identiques dans les deux structures.

6. Les ions sodium, calcium et aluminium ont respectivement pour formule Na^+, Ca^{2+} et Al^{3+}. Par conséquent, les sels électriquement neutres de l'arsénite sont Na_3AsO_3, $Ca_3(AsO_3)_2$ et $AlAsO_3$.

7. L'azote est au-dessus de l'arsenic dans la classification périodique. Par conséquent, il est plus électronégatif. Il en résulte :

- que la molécule d'ammoniac NH_3 est plus polaire que l'arsine AsH_3 ;
- que la molécule d'ammoniac pourra former plus facilement des liaisons hydrogène avec l'eau que la molécule d'arsine (en réalité, la molécule d'arsine ne forme pas du tout de liaison d'hydrogène). Par conséquent, la molécule d'ammoniac est beaucoup plus soluble dans l'eau par création de liaisons spécifiques (liaisons hydrogène) et non spécifiques (liaison de type van der WAALS), ce qui favorise sa solubilisation dans l'eau.

Notons toutefois que le raisonnement précédent n'est valable que si la géométrie des deux molécules est identique, ce qui n'est pas tout à fait le cas.

4 Cinétique chimique

La cinétique chimique, qui a fait l'objet d'une présentation en classe de terminale S, est l'étude de la réaction chimique envisagée sous son aspect dynamique. Cette perspective contraste avec celle adoptée par la thermodynamique chimique pour laquelle l'intérêt se concentre sur les états du système examiné, état initial, état final. Si la thermodynamique permet de prédire l'évolution d'un système chimique dans les conditions considérées, elle ne permet de déterminer ni la vitesse de transformation du système, ni le chemin par lequel cette transformation s'effectue ; les différentes modalités de l'évolution du système d'un état vers un autre sortent du champ de la thermodynamique. Ainsi le temps, qui ne constitue pas une variable essentielle en thermodynamique classique, est la variable fondamentale de la cinétique chimique.

L'intérêt de la cinétique chimique est double. En premier lieu, la cinétique présente un intérêt pratique immédiat. La connaissance des équations d'évolution temporelle d'un système chimique permet de prévoir la durée nécessaire à sa transformation dans des conditions données, ce qui constitue un objectif important au laboratoire et dans l'industrie chimique. En second lieu, la cinétique constitue pour le chimiste l'une des méthodes les plus générales pour obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique dans le cadre du modèle de la réaction chimique (cet aspect de la cinétique n'est abordé que dans une analyse de documents).

1 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique

La cinétique chimique est ici envisagée phénoménologiquement, c'est-à-dire par l'examen méthodique des phénomènes perceptibles pour l'observateur, préalablement à toute interprétation (cette interprétation des phénomènes n'est pas examinée dans le programme de MPSI).

1.1 Système considéré

Beaucoup de systèmes chimiques peuvent donner lieu à des études cinétiques, mais il est raisonnable de commencer par l'étude de systèmes simples ; c'est la raison pour laquelle les systèmes examinés par la suite seront tous considérés comme :

- **fermés**, sans échange de matière avec l'extérieur ;
- **isothermes**, à température constante ;
- **homogènes**, constitués d'une seule phase.

Ces simplifications excluent l'étude de réactions chimiques dans des systèmes tels que les objets biologiques ou les réacteurs industriels, lesquels sont le plus souvent polyphasés, non

isothermes et le siège de flux de matière avec l'extérieur.

1.2 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif

Soit une réaction chimique au cours de laquelle les réactifs A, B sont transformés en produits C, D :

$$|\alpha|\, A \quad + \quad |\beta|\, B \qquad \longrightarrow \qquad |\gamma|\, C \quad + \quad |\delta|\, D$$

$$\alpha, \beta < 0 \text{ (réactifs)} \quad \text{et} \quad \gamma, \delta > 0 \text{ (produits)}$$

Soient n_A, n_B, n_C, n_D, les quantités de matière des espèces chimiques de cette réaction. Une première définition de la vitesse de formation des produits est :

$$v_C = \frac{\mathrm{d}n_C}{\mathrm{d}t} \quad ; \quad v_D = \frac{\mathrm{d}n_D}{\mathrm{d}t} \quad ; \quad v_P = \frac{\mathrm{d}n_{Produit}}{\mathrm{d}t}$$

dans laquelle t est la variable temps. La vitesse de disparition des réactifs est définie de façon similaire :

$$v_A = -\frac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}t} \quad ; \quad v_B = -\frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}t} \quad ; \quad v_R = -\frac{\mathrm{d}n_{Réactif}}{\mathrm{d}t}.$$

Le signe moins correspond à une évolution qui tend à faire disparaître les réactifs A et B. Ces vitesses d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif ont la dimension d'une quantité de matière par unité de temps et sont exprimées en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ (S.I.) ou toute autre unité pour la variable temporelle (min^{-1} par exemple). Cette première définition de la vitesse présente le défaut de conduire à plusieurs vitesses pour une même réaction chimique, au plus une par réactif et par produit. Ainsi dans le cas de la réaction :

$$6\ H^+\ (aq) \quad + \quad 5\ Br^-\ (aq) \quad + \quad BrO_3^-\ (aq) \qquad \longrightarrow \qquad 3\ Br_2\ (aq) \quad + \quad 3\ H_2O\ (\ell)$$

en se limitant aux espèces bromées, il existe trois vitesses différentes :

- vitesse de disparition des ions bromure : $-\dfrac{\mathrm{d}n_{Br^-}}{\mathrm{d}t}$;
- vitesse de disparition des ions bromate : $-\dfrac{\mathrm{d}n_{BrO_3^-}}{\mathrm{d}t}$;
- vitesse d'apparition du dibrome : $\dfrac{\mathrm{d}n_{Br_2}}{\mathrm{d}t}$.

Pour remédier à cet inconvénient, les définitions précédentes sont corrigées par les nombres stœchiométriques des réactifs et des produits. Il est alors possible de relier toutes les vitesses de réaction de formation des produits ou de disparition des réactifs par la formule générale :

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$$

ν_i étant le nombre stœchiométrique algébrique du composé n_i considéré (il est pris positif pour un produit et négatif pour un réactif). v est appelée **vitesse extensive de la réaction**, et compte tenu de la convention précédente sur les nombres stœchiométriques, elle est positive pour une évolution de la gauche vers la droite (des réactifs vers les produits) et négative de la droite vers la gauche.

Appliquée à la réaction des ions bromure sur les ions bromate, cela conduit à l'expression :

$$v = -\frac{1}{5}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{Br}^-}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{BrO}_3^-}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{3}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{Br}_2}}{\mathrm{d}t}.$$

1.3 Vitesse de réaction

Néanmoins l'emploi de la quantité de matière a pour conséquence une expression de la vitesse qui rend malaisée la comparaison de systèmes similaires. Ainsi en appliquant la définition précédente à la réaction de iodation du chloroéthane :

$$\mathrm{CH_3CH_2{-}Cl} \quad + \quad \mathrm{I^-} \quad \longrightarrow \quad \mathrm{CH_3CH_2{-}I} \quad + \quad \mathrm{Cl^-}$$

dans des conditions identiques, la réaction effectuée sur 1 mol de chloroéthane et celle effectuée sur 0,01 mol conduisent à des valeurs de vitesses de réaction différentes.

C'est la raison pour laquelle les définitions précédentes sont peu employées et remplacées le plus souvent par une autre définition dans laquelle la quantité de matière est rapportée au volume du système :

$$v = \frac{1}{V}\left(\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}\right).$$

Enfin, la variation de la quantité de matière $\mathrm{d}n_i$ d'un réactif ou d'un produit peut être rapportée à la grandeur avancement de la réaction $\mathrm{d}\xi$, exprimée en mole. Pour la réaction :

$$|\alpha|\,A \quad + \quad |\beta|\,B \quad \longrightarrow \quad |\gamma|\,C \quad + \quad |\delta|\,D$$

$$\alpha, \beta < 0 \text{ (réactifs)} \quad \text{et} \quad \gamma, \delta > 0 \text{ (produits)}$$

Le tableau d'avancement est :

à l'instant initial	n_A^o	n_B^o	n_C^o	n_D^o
à l'instant t	$n_A^o + \alpha\xi$	$n_B^o + \beta\xi$	$n_C^o + \gamma\xi$	$n_D^o + \delta\xi$

avec n_A^o, n_B^o, n_C^o, n_D^o les quantités de matière de A, B, C, D introduites à l'instant $t = 0$ et $\xi(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant t. La définition générale de la vitesse de réaction est :

Définition

Pour une réaction chimique dont la stœchiométrie est indépendante du temps, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}.$$



Pour les réactions chimiques en solution, la transformation à une température fixée s'effectue à volume quasiment constant. Dans cette situation fréquemment rencontrée, les quantités de matière (grandeurs extensives) peuvent être remplacées par les concentrations (grandeurs intensives). L'expression de la vitesse de réaction est alors la dérivée de la concentration par rapport au temps.

Pour la réaction :

$$|\alpha|\,A \quad + \quad |\beta|\,B \quad \longrightarrow \quad |\gamma|\,C \quad + \quad |\delta|\,D.$$

L'expression de la vitesse (notée r) (la lettre r doit être utilisée pour désigner la vitesse correspondant à une variation de la concentration d'une espèce chimique en fonction du temps. L'usage de la lettre v, encore très répandu, est à éviter) est :

$$r = \frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\delta}\frac{\mathrm{d}[D]}{\mathrm{d}t}.$$

1.4 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre

Ordre vis-à-vis d'un réactif

Définition

Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous forme d'un monôme des concentrations des réactifs :

$$|\alpha|\,A \quad + \quad |\beta|\,B \quad \longrightarrow \quad |\gamma|\,C \quad + \quad |\delta|\,D$$

$$r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$$

dans laquelle k est la constante de vitesse de la réaction et ne dépend que de la température et du milieu. Lorsque cette relation est vérifiée, la réaction admet des ordres partiels et un ordre global.

m_a, m_b sont des coefficients déterminés expérimentalement qui peuvent prendre des valeurs négatives, positives ou nulles, entières ou non. Ces exposants m_a, m_b sont appelés **ordres partiels par rapport au réactif**, la somme $m = m_a + m_b$ est **l'ordre global de la réaction**.



Il n'existe *a priori* aucune relation entre ces exposants m_a, m_b et les nombres stœchiométriques α, β de la réaction étudiée.

Dans la réaction du dioxyde d'azote sur le monoxyde de carbone :

$$NO_2\ (g) \quad + \quad CO\ (g) \quad \longrightarrow \quad NO\ (g) \quad + \quad CO_2\ (g)$$

la loi de vitesse déterminée expérimentalement est $r = k[NO_2]^2$; la réaction est d'ordre deux par rapport au dioxyde d'azote et d'ordre zéro par rapport au monoxyde de carbone (celui-ci n'apparaît pas dans l'expression de la loi de vitesse).

Dans la réaction du dioxygène (O_2) sur la phosphine (PH_3) :

$$4\,O_2\,(g) \quad + \quad 2\,PH_3\,(g) \quad \longrightarrow \quad P_2O_5\,(s) \quad + \quad 3\,H_2O\,(\ell)$$

la loi de vitesse déterminée expérimentalement est : $r = k[PH_3][O_2]^{1/2}$; la réaction est d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport au dioxygène et d'ordre un par rapport à la phosphine.

La constante de vitesse k est une grandeur dimensionnée positive : sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global	0	1	2	n
Unité de k	$\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}}$	$\mathrm{s^{-1}}$	$\mathrm{mol^{-1}{\cdot}L{\cdot}s^{-1}}$	$\mathrm{mol^{(1-n)}{\cdot}L^{(n-1)}{\cdot}s^{-1}}$

Toutes les réactions chimiques ne possèdent pas une loi de vitesse du type $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$. Il existe beaucoup de réactions sans ordre dont la loi de vitesse déterminée expérimentalement prend des formes variées. La réaction chimique de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome en phase gazeuse :

$$Br_2\,(g) \quad + \quad H_2\,(g) \quad \longrightarrow \quad 2\,HBr\,(g)$$

a pour loi de vitesse empirique :

$$r = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \dfrac{[HBr]}{m[Br_2]}}.$$

Il existe enfin des cas où d'autres espèces interviennent dans la loi de vitesse, c'est le cas de réactions catalysées ou inhibées par une espèce chimique E. Ainsi, pour la réaction :

$$|\alpha|\,A \quad + \quad |\beta|\,B \quad \rightarrow \quad |\gamma|\,C \quad + \quad |\delta|\,D,$$

si une espèce chimique qui ne se trouve pas dans l'équation-bilan possède une influence sur la loi de vitesse, celle-ci devient :

$$r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}[E]^{m_e}.$$

Dans cette équation, E est le catalyseur de la réaction et son ordre partiel est m_e.

Ordre initial et ordre courant

L'ordre d'une réaction chimique qui possède une loi de vitesse du type $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$ est constant durant toute la réaction. Il arrive cependant que des réactions sans ordre possèdent

un ordre pendant une durée limitée de la transformation. Ainsi dans la réaction de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome en phase gazeuse,

$$Br_2\ (g) \quad + \quad H_2\ (g) \quad \longrightarrow \quad 2\ HBr\ (g)$$

lorsque l'avancement est faible, la concentration en bromure d'hydrogène est très réduite. Au voisinage de $t = 0$, la loi de vitesse se simplifie et prend la forme $r = k_{app}.[H_2][Br_2]^{1/2}$. On parle dans ce cas d'**ordre initial**.

L'existence d'un **ordre courant** est une autre situation possible pour les réactions sans ordre. La réaction ne conserve une même loi de vitesse que durant la plus grande partie du processus, mais cet ordre est différent de celui trouvé au voisinage de $t = 0$.

Par exemple, la pyrolyse de l'acétaldéhyde en phase gazeuse pour donner du méthane et du monoxyde de carbone :

$$CH_3{-}CHO\ (g) \quad \longrightarrow \quad CH_4\ (g) \quad + \quad CO\ (g)$$

possède un ordre global initial de 3/2 et un ordre global courant de 2.



En règle générale, un ordre courant différent de l'ordre initial correspond à une réaction chimique complexe, soit parce qu'un ou des produits de la réaction ont un effet sur la loi de vitesse (cas de l'autocatalyse ou de l'autoinhibition), soit parce que le processus de la transformation fait intervenir une séquence de réactions

1.5 Types de réactions chimiques

L'attribution ou non d'un ordre à une réaction chimique, l'existence d'ordres variés et la diversité des lois de vitesse ont conduit les chimistes à distinguer différents types de réactions chimiques ; deux catégories sont examinées : les **réactions simples** et les **réactions composées**.

Dans certaines réactions chimiques la transformation des réactifs en produits s'effectue directement, c'est-à-dire en une seule opération ou un seul acte chimique ; on parle alors de **réaction simple**. Dans ces réactions simples il y a correspondance entre le niveau de description macroscopique de la transformation chimique (l'équation-bilan) et le niveau microscopique (l'acte élémentaire chimique).

Exemple : la réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre (SN_2)

$$CH_3CH_2{-}Cl \quad + \quad I^- \quad \longrightarrow \quad CH_3CH_2{-}I \quad + \quad Cl^-$$

Cependant, la plupart des réactions chimiques sont des **réactions composées** (encore appelées **complexes**) ; elles résultent de l'accomplissement au niveau microscopique de plusieurs **réactions simples** de façon concomitante ou séquentielle. Ces réactions possèdent en général des lois de vitesse complexes, leur étude sort du cadre de ce cours. L'activité documentaire en fin de chapitre présente quelques aspects de ces réactions complexes et des mécanismes réactionnels qui leur sont associés.

2 Méthodes expérimentales

La détermination des vitesses de réaction s'effectue en mesurant l'évolution de la concentration d'une ou de plusieurs espèces chimiques en fonction du temps. Les procédés analytiques permettant la mesure des concentrations sont divisés en deux grandes catégories : les procédés physiques et les procédés chimiques.

Une caractéristique essentielle et commune aux méthodes employées est qu'elles doivent être rapides comparée à la vitesse de la réaction suivie. D'autre part, comme nous le verrons plus loin la vitesse d'une réaction chimique dépendant fréquemment de la température, il est essentiel d'effectuer les mesures cinétiques à une température fixe ; cette contrainte sur la température est d'autant plus importante pour la précision de la mesure que la grandeur physique suivie dépend elle-même de la température (par exemple en conductimétrie) et que la réaction chimique elle-même produit des effets thermiques sur le milieu.

2.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique

Méthodes physiques

Les méthodes physiques d'analyse correspondent à l'observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Théoriquement toute propriété observable du système étudié qui dépend de sa composition peut être utilisée pour déterminer la vitesse d'une réaction. En pratique les variables physiques les plus employées sont :

1. les mesures de pression (manométrie) ;
2. les mesures de volume (dilatométrie) ;
3. les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie) ;
4. les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie).

En général, les méthodes physiques présentent sur les méthodes chimiques l'avantage de la simplicité et de la rapidité de la mesure, ce qui permet de collecter plus de données dans le même temps et de parvenir souvent à une automatisation de la collecte des données. D'autre part ce type de mesure peut souvent être effectué directement dans le milieu réactionnel et laisse le système étudié inchangé.

Les méthodes physiques présentent cependant des limites :

1. elles ne permettent pas d'accéder directement à la concentration absolue des réactifs et des produits, celle-ci ne peut être obtenue qu'au moyen d'un étalonnage ;
2. elles peuvent donner lieu à d'importantes erreurs si des réactions parasites conduisent à des produits possédant une grandeur physique susceptible de perturber la mesure ; ainsi dans un suivi spectrophotométrique d'une réaction chimique, la présence d'un sous-produit possédant un coefficient d'absorption molaire très élevé par rapport à celui des réactifs ou des produits peut induire une importante erreur sur la contribution du réactif ou du produit à l'absorbance de la solution.

Méthodes chimiques : nécessité de la trempe

L'analyse chimique correspond à une détermination directe de la concentration de l'espèce au moyen d'une technique volumétrique ou gravimétrique. L'intérêt des méthodes chimiques est qu'elles permettent d'atteindre une valeur absolue de la concentration. Les méthodes chimiques de détermination de la concentration sont par exemple :

1. les dosages acido-basiques ;
2. les dosages d'oxydo-réduction ;
3. les dosages par complexation ;
4. les dosages par précipitation.

Ces méthodes nécessitent le prélèvement d'échantillons à des intervalles de temps déterminés, ce qui est une source d'erreur. D'autre part, à la différence des méthodes physiques comme la spectrophotométrie ou la conductimétrie pour lesquelles le temps nécessaire à la mesure est généralement court (inférieur à une seconde avec les appareils actuels), les méthodes chimiques imposent à l'expérimentateur un délai plus long entre l'opération de prélèvement et la fin du dosage.

Dans le cas d'une réaction rapide (la rapidité d'une réaction chimique relativement à une méthode de mesure s'apprécie en examinant l'effet sur le cours de la réaction de la durée nécessaire à la réalisation de la mesure. Par exemple si la réalisation du dosage nécessite 10 minutes et que, durant ce temps, les concentrations des espèces chimiques ont évolué d'une valeur inférieure à l'incertitude sur la méthode de mesure, la réaction est considérée comme lente devant la méthode employée), ces contraintes du dosage chimique peuvent conduire à d'importantes erreurs si la quantité de réactif continue de varier durant les opérations de prélèvement et de mesure.

Une autre cause d'erreur est liée à la sélectivité des dosages employés : la précision sur la valeur de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange dépend de la sélectivité de la réaction de dosage ; cette précision est d'autant plus élevée que la réaction de dosage est plus sélective.

Afin de réduire les causes d'erreur, plusieurs méthodes permettant d'arrêter la réaction chimique (ou de la ralentir très fortement) sont utilisées. Elles sont rassemblées sous le terme générique de **trempe chimique**. Les plus employées sont :

• la **dilution**

La vitesse d'une réaction chimique étant une fonction croissante de la concentration en réactif, la dilution de l'échantillon prélevé aura pour effet un ralentissement de la réaction. Cette méthode est particulièrement efficace dans le cas d'une réaction du deuxième ordre (ordre global de la réaction égal à deux) ;

• le **refroidissement**

La vitesse de la plupart des réactions chimiques croît avec la température ; un refroidissement important et rapide de l'échantillon prélevé permettra de ralentir la vitesse de la réaction chimique. Cette méthode est particulièrement employée dans le cas de réactions réalisées avec chauffage. Par exemple un suivi cinétique effectué à 100 °C pourra être réalisé en prélevant

à intervalles réguliers un échantillon placé immédiatement à 0 °C, la diminution de la température qui s'ensuit aura pour effet d'arrêter presque complètement la réaction chimique ;

• la **disparition d'un réactif ou d'un catalyseur**

Cette méthode peut être employée si la vitesse de la réaction chimique de destruction d'un réactif est très rapide devant celle de la réaction étudiée (cas des réactions acido-basiques) et si la réaction de destruction est sans effet sur le réactif ou le produit à doser. Par exemple une réaction qui fait intervenir un acide peut être arrêtée ou ralentie très fortement en modifiant le pH du milieu. La variation du pH est obtenue presque instantanément au moyen de l'ajout d'un tampon (solution fixant la valeur du pH du milieu).

Exercice résolu

Comparaison de deux trempes

La cinétique de deux réactions chimiques, l'une du premier ordre, l'autre du deuxième ordre, est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par dilution. Pour une réaction de quel ordre la dilution est-elle la plus efficace ?

Réponse :

Dans le cas d'une réaction du premier ordre, la loi de vitesse est du type : $r = k[A]$. Dans le cas d'une réaction du deuxième ordre, la loi de vitesse est du type : $r = k[A][B]$.
En effectuant une trempe par dilution, la concentration en réactif au moment de la trempe est divisée par d, le facteur de dilution. Les lois de vitesse deviennent alors :

pour le premier ordre : $r' = k\dfrac{[A]}{d}$ pour le deuxième ordre : $r' = k\dfrac{[A][B]}{d^2}$.

Une même dilution d appliquée à une réaction du premier ordre divise la vitesse de la réaction par un facteur d, alors que dans le cas d'une réaction du deuxième ordre, la vitesse est divisée par d^2, ce qui rend le processus de trempe plus efficace dans ce dernier cas.

2.2 Exemples de méthodes physiques

Pour que la grandeur physique examinée puisse être reliée à l'avancement de la réaction étudiée, elle doit différer de façon appréciable en passant du réactif au produit et varier de manière simple avec la concentration des espèces (idéalement de manière linéaire). Ceci impose souvent de travailler dans des conditions définies afin de se situer dans le domaine de variation linéaire des grandeurs étudiées. En général le domaine de concentration dans lequel il est possible de travailler se révèle assez réduit mais suffisant pour la plupart des études cinétiques en solution.

Spectrophotométrie

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une technique très employée en analyse physico-chimique. Certaines molécules ou ions sont capables d'absorber le rayonnement ultra-violet ($\lambda < 400$ nm) ou visible ($400 < \lambda < 800$ nm) ; ainsi la cinétique de la réaction des ions iodure (I^- incolore) avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 incolore)

peut être suivie en examinant l'apparition des ions I_3^- (brun) dans la solution. Différentes situations permettent l'emploi de la spectrophotométrie en cinétique chimique :

- un réactif (ou un produit) présente un spectre d'absorption UV-visible alors que le produit (ou le réactif) n'absorbe pas. Ainsi, il est possible de suivre une réaction telle que celle du dibrome sur le dihydrogène grâce à l'absorption de la lumière visible par le dibrome ;
- réactifs et produits présentent des maxima dans leurs spectres d'absorption ; dans ce cas il est nécessaire de connaître les coefficients d'absorptivité molaire des espèces en présence et de procéder à un étalonnage pour effectuer des mesures cinétiques.

L'absorption de la lumière par une solution est régie par la loi de BEER-LAMBERT dans le cas de centres absorbants indépendants :

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon.\ell.c$$

dans laquelle I_o est l'intensité lumineuse du faisceau incident et I, l'intensité lumineuse du faisceau après son passage dans la solution (l'intensité lumineuse correspond à un flux d'énergie lumineuse, c'est-à-dire à la quantité d'énergie traversant une surface unité par unité de temps, elle s'exprime en $W \cdot m^{-2}$ (S.I.), ε le coefficient d'absorptivité molaire à la longueur d'onde λ (ε dépend également de la nature de la substance étudiée, de la nature du solvant et dans une moindre mesure, de la température), c la concentration de l'espèce en solution et ℓ la longueur de la cuve traversée par le faisceau (en général 1 cm).

La linéarité de cette loi est vérifiée pour les solutions diluées en présence d'une radiation monochromatique. Les mesures sont réalisées au moyen d'un spectrophotomètre à un ou deux faisceaux. Le système à deux faisceaux (figure 4.1) permet des mesures plus précises par comparaison directe de la solution à étudier et d'une solution de référence.

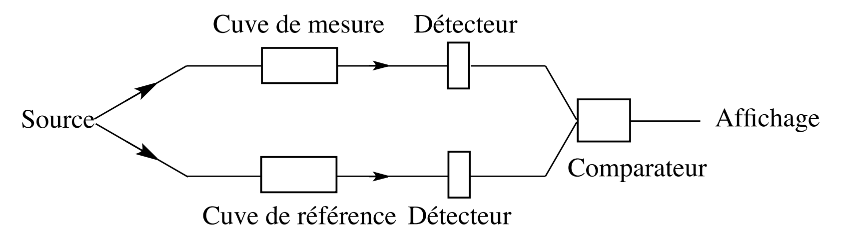


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre à deux faisceaux

Les mesures d'absorption sont effectuées aux valeurs de λ_{max} (longueur d'onde du maximum d'absorption du rayonnement par l'espèce chimique) afin d'**augmenter la sensibilité** de la méthode et de **diminuer l'incertitude** sur la mesure.

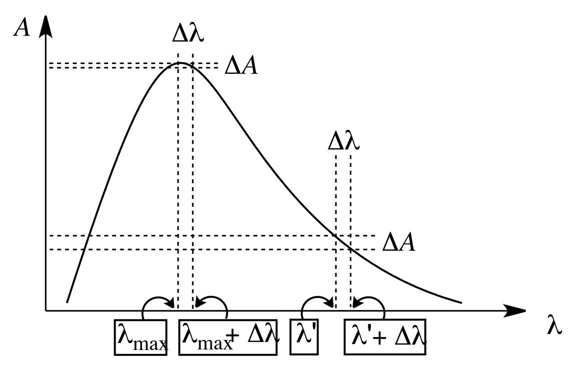


FIGURE 4.2 – Comparaison de l'incertitude sur la mesure d'une absorbance pour λ_{max} et λ'

La figure 4.2 montre que pour une même incertitude sur la valeur de λ, l'incertitude sur l'absorbance est minimale si la mesure est effectuée à λ_{max}.
Exemple : la formation de bromure d'hydrogène à partir de dihydrogène et de dibrome en phase gazeuse peut être suivie par spectrophotométrie en mesurant la disparition du dibrome (de couleur orange) au cours du temps.

Conductimétrie

Si la réaction étudiée met en jeu des ions, soit en tant que réactifs, soit en tant que produits, le suivi de l'avancement au cours du temps peut s'effectuer au moyen d'une méthode conductimétrique. Ici encore il est indispensable d'effectuer les mesures dans des conditions où sont vérifiées l'**additivité** des conductivités des ions et la **linéarité** de la relation entre concentration et conductivité, ce qui restreint les mesures à un domaine limité de variation des concentrations (en général un facteur 10).
La conductivité de la solution σ est liée à la conductivité ionique molaire λ_i des ions présents dans la solution en concentration c_i par la relation (cf chapitre 5 *Forces intermoléculaires*) :

$$\sigma = \sum_i c_i.\lambda_i.$$

L'emploi de la conductimétrie suppose un contrôle très précis de la température du milieu en raison de la variation de λ_i en fonction de la température ; l'emploi d'un solvant possédant une forte constante diélectrique est également nécessaire afin de conserver une proportionnalité entre la conductance du milieu et la concentration des espèces présentes.

Exemple : l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un mélange eau/acétone peut être suivie par conductimétrie.

$$(CH_3)_3C{-}Cl \quad + \quad 2\,H_2O \quad = \quad (CH_3)_3C{-}OH \quad + \quad H_3O^+ \quad + \quad Cl^-.$$

La conductivité de la solution croît au cours du temps car il y a production d'ions chlorure et oxonium.

3 Analyse des résultats expérimentaux

La loi de vitesse d'une réaction chimique est rarement accessible directement. Le chimiste détermine la concentration d'une espèce (réactif ou produit) à différentes valeurs du temps et le résultat se présente dans le cas d'un réactif le plus souvent sous la forme d'une courbe (figure 4.3).

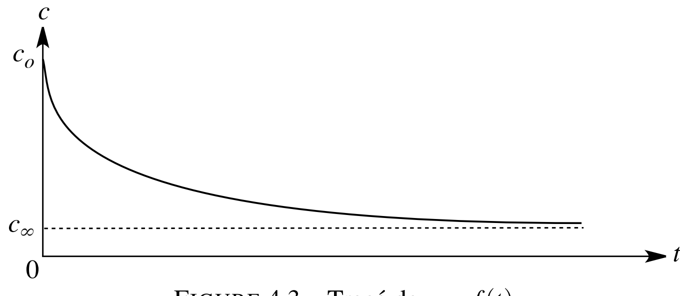


FIGURE 4.3 – Tracé de $c = f(t)$

La concentration du réactif, initialement à la valeur c_o décroît de plus en plus lentement jusqu'à atteindre la valeur c_∞, laquelle peut prendre une valeur nulle ou non selon les conditions (cette valeur est liée à celle de la constante d'équilibre de la réaction étudiée ou encore au fait que le réactif examiné est limitant ou non). La vitesse de la réaction à l'instant t est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point et elle peut être déterminée graphiquement. Notons que le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe $c = f(t)$ donne la vitesse de la réaction à un coefficient multiplicatif près (le nombre stoechiométrique de l'espèce considérée).

Dans cette partie, on s'intéresse à la vitesse de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif) ; il est évidemment possible de revenir à la vitesse de réaction, cette opération ne modifiant en rien les conclusions qu'il est possible de tirer pour les ordres partiels. Le plus souvent, l'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps est observée, aussi il est très utile d'employer une forme intégrée des lois de vitesse (voir 3.3).

3.1 Méthode différentielle

Le principe de la méthode différentielle, élaborée par VAN'T HOFF en 1884, consiste à mesurer la décroissance de la concentration en un réactif $[R]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de concentrations initiales $[R]_i$. On obtient une série de courbes (figure 4.4).

On relève en différents points la valeur de la vitesse donnée par l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point, soit $-\dfrac{\mathrm{d}[R]}{\mathrm{d}t}$, par exemple les valeurs r_a, r_b, r_c, r_d sur la figure 4.4.

Le logarithme de ces valeurs est reporté sur un deuxième graphe $\ln r = f(\ln [R])$ (figure 4.5). On examine plus particulièrement les valeurs des vitesses initiales pour différentes concentrations en réactif en traçant la droite $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$ (l'indice i correspond aux valeurs de r et de $[R]$ au temps initial).

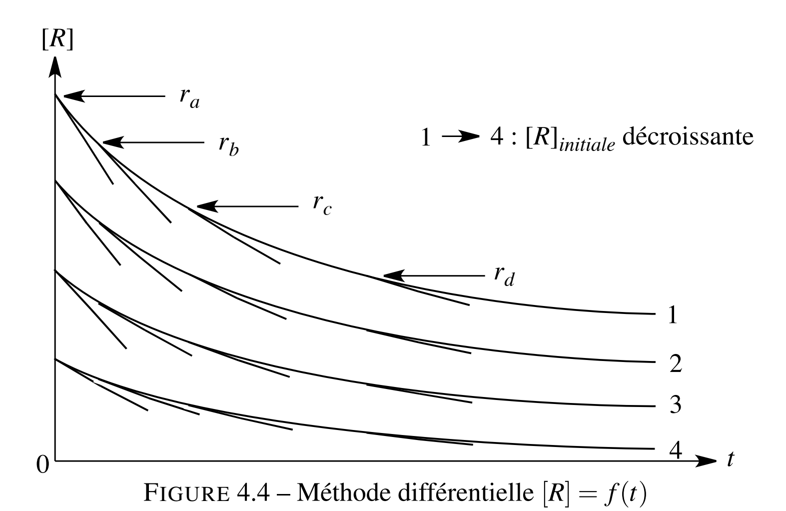


FIGURE 4.4 – Méthode différentielle $[R] = f(t)$

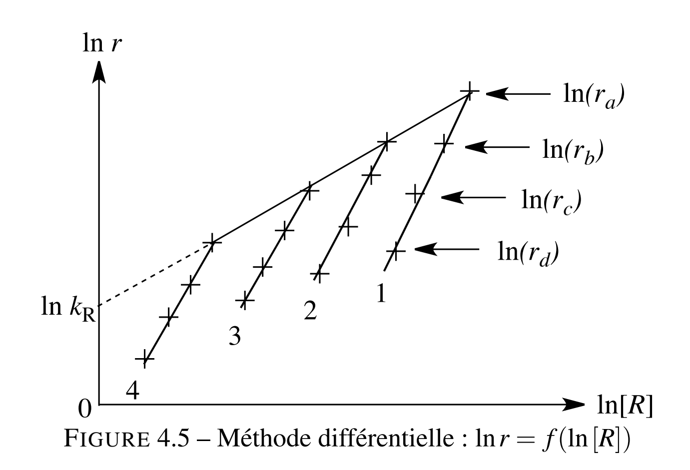


FIGURE 4.5 – Méthode différentielle : $\ln r = f(\ln[R])$

1. Si les données reportées dans le deuxième graphe ne donnent pas une droite lors du tracé de $\ln r_i$ en fonction de $\ln[R]_i$, la réaction n'a pas d'ordre par rapport au constituant R examiné.
2. Si les données reportées dans le deuxième graphe permettent de tracer une droite $\ln r_i$ en fonction de $\ln[R]_i$, la réaction possède un ordre par rapport au constituant R examiné. En considérant que la loi de vitesse par rapport à ce constituant est du type :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R.[R]^n$$

l'ordre n par rapport au constituant R est donné par le coefficient directeur de la droite $\ln r_i = f(\ln[R]_i)$ et $\ln k_R$ par l'ordonnée à l'origine (k_R est une **constante de vitesse**

apparente, car elle ne prend pas en compte la stœchiométrie de la réaction étudiée ; elle est relative au composé R étudié. La comparaison des différentes constantes de vitesse apparente et la prise en compte de la stœchiométrie de la réaction permet de déterminer k).

Cette méthode présente deux avantages :

1. elle fait émerger l'ordre de la réaction chimique par rapport à chacun des réactifs sans hypothèse préalable sur la valeur de cet ordre partiel,
2. elle permet de différencier l'ordre initial (ordre par rapport au réactif déterminé par le coefficient directeur de la droite $\ln r_i = f(\ln [R]_i))$ et l'ordre courant (ordre par rapport au temps, donné par le coefficient directeur des droites $\ln r = f(\ln[R])$ pour une valeur de $[R]_i$ fixée).

Cette méthode présente cependant deux défauts :

- elle nécessite un grand nombre de mesures assez rapprochées dans le temps afin de minimiser l'erreur sur la détermination de r, particulièrement au voisinage de $t = 0$ (à quoi s'ajoute la difficulté de déterminer avec précision la tangente à une courbe) et le traitement des données expérimentales est assez lourd ;
- elle ne permet pas d'obtenir une valeur précise de la constante de vitesse de la réaction.

Aussi est-elle fréquemment remplacée par la méthode des vitesses initiales.

3.2 Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales est une variante simplifiée de la méthode différentielle. La même série d'expériences que précédemment est menée, mais les mesures se limitent aux vitesses initiales. On porte ensuite sur un graphe $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$ (figure 4.6).

Les conclusions sont les mêmes que précédemment : si $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$ est une droite, alors la réaction possède un ordre par rapport au constituant R examiné ; cet ordre n est donné par le coefficient directeur de la droite $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$ et le logarithme de la constante de vitesse apparente $\ln k_R$ par l'ordonnée à l'origine.

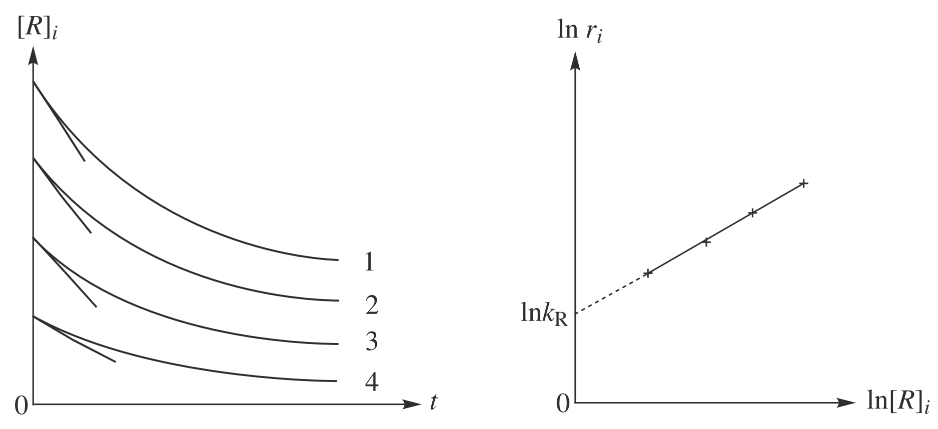


FIGURE 4.6 – Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales est très utile pour une détermination rapide de l'ordre initial en raison du nombre limité de mesures nécessaires. Elle présente cependant les mêmes défauts que la précédente (notamment la valeur imprécise de la constante de vitesse de la réaction) ; la nature de l'information obtenue peut conduire à une erreur sur l'ordre si la loi de vitesse n'est pas de la forme $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$. Enfin, cette méthode ne permet évidemment pas de savoir si l'ordre courant est égal ou non à l'ordre initial.

3.3 Méthode d'intégration

Le principe de la méthode d'intégration utilisée à partir de 1850 repose sur deux hypothèses :

- la réaction possède un ordre (l'ordre initial et l'ordre courant sont identiques) ;
- l'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier.

La méthode d'intégration consiste à examiner les différents ordres possibles pour la réaction en utilisant les **formes intégrées des lois de vitesse** ; l'intégration des formes différentielles des lois de vitesse conduit à une expression de la concentration en réactif en fonction du temps. Comme les ordres les plus fréquemment rencontrés sont les ordres 1 et 2 et plus rarement 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et 3, l'expérimentateur teste l'ajustement des résultats expérimentaux avec la forme intégrée des différentes lois de vitesse. Avec le développement des interfaces pour l'acquisition des données et les logiciels de traitement par informatique, ce type d'analyse est aujourd'hui devenu très simple.

Réaction d'ordre zéro

La loi de vitesse de la réaction est du type : $-\frac{\mathrm{d}[R]}{\mathrm{d}t} = k$, soit : $-\mathrm{d}[R] = k\mathrm{d}t$. La solution de cette équation différentielle est :

$$[R] = -kt + [R]_o.$$

Une réaction d'ordre zéro possède une vitesse indépendante du temps ; la concentration en réactif décroît **linéairement** jusqu'à atteindre une valeur nulle (figure 4.7).

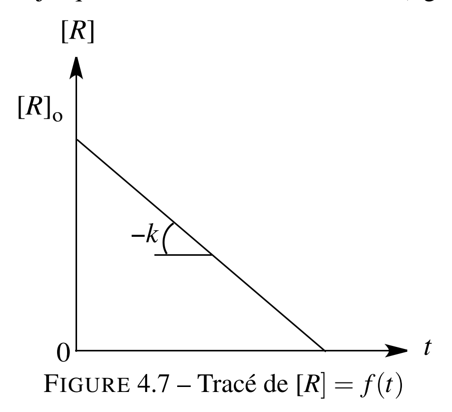


FIGURE 4.7 – Tracé de $[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction d'ordre zéro possède la dimension d'une concentration divisée par un temps. L'unité courante est la $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Les réactions d'ordre zéro sont rares ; il s'agit souvent de réactions hétérogènes dont la vitesse est limitée par la surface de contact entre phases.

Exemple : la décomposition de la phosphine (PH_3) en phosphore et dihydrogène à haute température sur fil de tungstène est un exemple de réaction d'ordre zéro.

$$2\,PH_3 \longrightarrow 2\,P + 3\,H_2.$$

Réaction du premier ordre

À une réaction chimique présentant un ordre un par rapport à un réactif R et un ordre zéro par rapport à tous les autres réactifs peuvent correspondre différentes stœchiométries. L'aspect cinétique de la réaction chimique se réduit au schéma simple suivant :

$$R \longrightarrow P.$$

L'expression de la loi de vitesse est : $-\dfrac{\mathrm{d}[R]}{\mathrm{d}t} = k[R]$, soit : $-\dfrac{\mathrm{d}[R]}{[R]} = k\mathrm{d}t$. Les conditions initiales sont : $[R] = [R]_o$ à $t = 0$; l'intégration de cette loi conduit à une **loi de décroissance exponentielle** en fonction du temps :

$$[R] = [R]_o \exp(-kt) \qquad \text{ou encore :} \qquad \ln\frac{[R]}{[R]_o} = -kt.$$

La constante k peut être déterminée en représentant $\ln[R] = f(t)$, on obtient une droite de coefficient directeur $-k$ (figure 4.8)

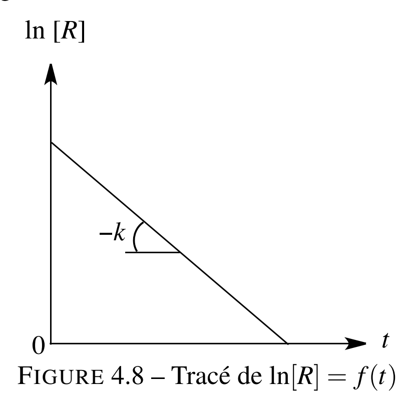


FIGURE 4.8 – Tracé de $\ln[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction du premier ordre possède la dimension de l'inverse d'un temps. Elle est souvent exprimée en s^{-1} ou une autre unité de temps (min^{-1} ou h^{-1}).

Exercice résolu

Décomposition du pentaoxyde d'azote

La réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse,

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

est suivie en mesurant la concentration de pentaoxyde de diazote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

Temps / min	0	10	20	30	60	90
$10^2.[N_2O_5]$ / mol·L^{-1}	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Vérifier que la réaction est bien du premier ordre par rapport au pentaoxyde d'azote et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Réponse :

À partir des valeurs du tableau, on calcule $\ln[N_2O_5]$ pour les différents temps :

Temps / min	0	10	20	30	60	90
$\ln([N_2O_5]/\text{mol·L}^{-1})$	$-4,39$	$-4,69$	$-4,99$	$-5,30$	$-6,21$	$-7,13$

Le tracé de $\ln[N_2O_5] = f(t)$ est une droite, la réaction est du premier ordre en N_2O_5. La valeur de k est donnée par le coefficient directeur de la droite. On trouve $k = 3{,}04.10^{-2}$ min^{-1}.



Seule la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre est indépendante de la concentration en réactif. Les constantes de vitesse des réactions de tous les autres ordres dépendent de la concentration en réactif.

Réaction du deuxième ordre

Cas n°1 : ordre deux avec un seul réactif intervenant dans la loi de vitesse.

La loi de vitesse est du type : $-\dfrac{d[R]}{dt} = k[R]^2$, soit :

$$-\frac{d[R]}{[R]^2} = k dt.$$

La condition initiale est : $[R] = [R]_o$ à $t = 0$; l'intégration de cette loi conduit à l'expression :

$$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_o} = kt.$$

Ici la constante de vitesse est déterminée en représentant $\dfrac{1}{[R]} = f(t)$, on obtient une droite de coefficient directeur k (figure 4.9)

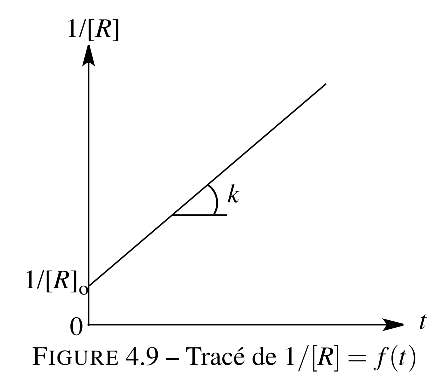


FIGURE 4.9 – Tracé de $1/[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction du deuxième ordre a la dimension de l'inverse d'une concentration par unité de temps et elle est exprimée couramment en $mol^{-1}·L·s^{-1}$.

Cas n°2 : ordre deux avec deux réactifs.

$$A \quad + \quad B \quad = \quad C.$$

Considérons en premier lieu le cas général avec $[A]_o \neq [B]_o$, en utilisant x, l'avancement volumique, on a :

Initialement	$[A]_o$	$[B]_o$
À tout instant	$[A]_o - x$	$[B]_o - x$

Ce qui conduit à l'équation : $\dfrac{dx}{dt} = k([A]_o - x)([B]_o - x)$. Le rapport $\dfrac{1}{(a-x)(b-x)}$ se décompose en éléments simples :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)}\left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)}\right].$$

L'équation différentielle issue de l'équation d'une réaction d'ordre deux est :

$$\frac{1}{([B]_o - [A]_o)}\left[\frac{dx}{([A]_o - x)} - \frac{dx}{([B]_o - x)}\right] = k dt.$$

L'intégration de cette équation différentielle entre $(t = 0, x = 0)$ et (t, x) donne :

$$\frac{1}{[B]_o - [A]_o} \ln\left[\frac{[A]_o([B]_o - x)}{[B]_o([A]_o - x)}\right] = kt.$$

En traçant $\dfrac{1}{[B]_o - [A]_o} \ln\left[\dfrac{[A]_o([B]_o - x)}{[B]_o([A]_o - x)}\right]$ en fonction de t, l'obtention d'une droite est compatible avec une réaction d'ordre un par rapport à A et d'ordre un par rapport à B. Le coefficient directeur de cette droite est égal à la constante de vitesse.

Un cas particulier, plus simple, est celui dans lequel les réactifs A et B sont introduits dans les proportions stœchiométriques, la loi de vitesse est de la forme : $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$. On a à $t = 0$: $[A] = [A]_o$ et $[B] = [B]_o$. Si $[A]_o = [B]_o$, alors quel que soit t, $[A](t) = [B](t)$ et le système se ramène au cas examiné ci-dessus (réaction du deuxième ordre avec un seul réactif) et l'équation d'évolution intégrale est de la forme :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt.$$

Exercice résolu

Décomposition du bromure de nitrosyle

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :

$$NOBr\ (g) \longrightarrow NO\ (g) + \frac{1}{2} Br_2\ (g)$$

suit la loi de vitesse $r = k[NOBr]^2$.

Temps / s	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
[NOBr] / mol·L^{-1}	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

Vérifier que la réaction est bien du deuxième ordre par rapport au bromure de nitrosyle et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Réponse :

Pour vérifier que la disparition d'une espèce chimique au cours du temps suit une loi de vitesse du deuxième ordre, on porte 1/[NOBr] en fonction du temps et on examine l'aspect du graphe. Dans le cas présent, les valeurs du tableau conduisent à :

Temps / s	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
1/[NOBr] / mol^{-1}·L	40	52,3	61,7	69,9	80	89,3

Le tracé de $1/[NOBr] = f(t)$ donne bien une droite dont le coefficient directeur donne la constante de vitesse $k = 2{,}01$ mol^{-1}·L·s^{-1}.

Réaction du pseudo-premier ordre

Si l'un des réactifs est en grand excès par rapport à l'autre (par exemple si $[B]_o = 20[A]_o$), ou encore si l'un des réactifs est également le solvant de la réaction chimique, il est raisonnable de poser les approximations suivantes : $[B]_o - [A]_o \approx [B]_o$ et $[B]_o - x \approx [B]_o$.
La loi de vitesse de la réaction d'ordre deux se simplifie en une loi similaire à celle obtenue dans le cas de la réaction du premier ordre :

$$\ln\left(\frac{[A]_o}{[A]_o - x}\right) = k[B]_o t.$$

$k[B]_o$ possède la dimension d'une constante de vitesse d'une réaction d'ordre un et pour cette raison la réaction est appelée **réaction du pseudo-premier ordre** ou **réaction du premier ordre apparent**. Cette modification de l'ordre d'une réaction chimique en présence d'un excès de l'un des réactifs par rapport à l'autre est appelée **dégénérescence de l'ordre**.

Limites de la méthode d'intégration

La méthode d'intégration présente sur la méthode différentielle l'avantage de permettre une détermination plus rapide de l'ordre de la réaction et d'obtenir une meilleure précision sur la valeur de la constante de vitesse k. Elle présente cependant des limites inhérentes aux hypothèses de départ :

- la détermination de la constante de vitesse suppose l'existence d'un ordre, ce qui ne peut être vérifié que par une étude de la réaction sur un domaine suffisant d'évolution du système chimique (au moins 50 %). Si l'étude de la réaction est menée sur un domaine d'évolution trop faible, n'importe quel ordre apparaît en accord avec les données expérimentales ;
- si la réaction possède un ordre, la méthode d'intégration permet de le déterminer ; mais les réactions sans ordre ne peuvent être analysées par cette méthode.

3.4 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction (noté $t_{\frac{1}{2}}$) d'une réaction chimique non renversable est défini comme le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant. Pour déterminer ce temps de demi-réaction dans le cas d'une réaction d'ordre n, il suffit de remplacer $[R]$ par $\frac{[R]_o}{2}$ dans les lois de vitesse établies précédemment. Il est aisé de montrer que :

- pour une réaction d'ordre zéro du type $R \rightarrow P$:

$$\frac{[R]_o}{2} = k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où :} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{[R]_o}{2k}$$

- pour une réaction d'ordre un :

$$\ln\left(\frac{[R]_o}{2[R]_o}\right) = -k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où :} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

- pour une réaction d'ordre deux :

$$\frac{2}{[R]_o} - \frac{1}{[R]_o} = k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où :} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[R]_o.k}$$

Les réactions d'ordre un possèdent un temps de demi-réaction indépendant de la concentration initiale en réactif.

Dans le cas d'une réaction qui conduit à un équilibre, le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final.

Décompositions radioactives

Les isotopes instables des éléments chimiques se décomposent en émettant des rayonnements α, β ou γ et conduisent à la formation de nouveaux éléments (voir *Transformations nucléaires* dans le chapitre 1, *Transformation de la matière*).
La **probabilité par unité de temps** de voir un noyau radioactif se désintégrer est appelée **constante radioactive** du noyau. Cette constante est notée λ, elle est homogène à l'inverse d'un temps (λ est l'équivalent pour les décompositions radioactives de k, la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre en cinétique chimique). Pour un échantillon constitué par N noyaux radioactifs, il vient :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda$$

et par conséquent, après intégration :

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad \text{ou bien :} \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t$$

avec N_0 le nombre de noyaux présents à l'instant initial $t = 0$. Le **temps de demi-vie** (ou période) $t_{1/2}$ correspond au temps au bout duquel le nombre de noyaux radioactifs a été divisé par deux. Ainsi pour un type de noyau donné :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}.$$

Le temps de demi-vie varie considérablement d'un noyau radioactif à un autre : ainsi le temps de demi-vie n'est que de une minute pour le noyau $^{25}_{11}\mathrm{Na}$, mais est égal à 5730 ans pour le noyau $^{14}_{6}\mathrm{C}$. Il dépend également de la nature de l'isotope : ainsi les isotopes du sodium possèdent des temps de demi-vie assez différents : 2,602 ans pour l'isotope $^{22}_{11}\mathrm{Na}$, 15 h pour l'isotope $^{24}_{11}\mathrm{Na}$.


Le temps de demi-vie est une **propriété intrinsèque de l'isotope**. Il est indépendant de la pression, de la température et de la nature de la combinaison chimique dans laquelle l'isotope est engagé.

Pour certains noyaux, le temps de demi-vie est considérable : il atteint $4{,}47.10^9$ ans pour le noyau $^{238}_{92}\mathrm{U}$ et $2{,}41.10^4$ ans pour le noyau $^{239}_{93}\mathrm{Pu}$. La décroissance du nombre de noyaux radioactifs peut être utilisée pour dater des composés (organismes vivants ou roches). Ainsi le noyau $^{14}_{6}\mathrm{C}$ se désintègre selon la réaction nucléaire :

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \quad = \quad ^{14}_{7}\mathrm{N} \ + \ ^{0}_{-1}\mathrm{e} \ + \ ^{0}_{0}\overline{\nu_e}.$$

Les espèces vivantes absorbent le dioxyde de carbone atmosphérique dont la teneur en isotope $^{14}_{6}\mathrm{C}$ est constante (il est produit dans la haute atmosphère sous l'effet du rayonnement cosmique). De ce fait, les plantes et les animaux vivants contiennent une fraction d'atomes $^{14}_{6}\mathrm{C}$ dont la teneur est identique à celle de l'atmosphère. À la mort de l'organisme il n'y a plus d'importation d'atomes $^{14}_{6}\mathrm{C}$ et la teneur chute alors selon la loi :

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t.$$

La mesure de N pour un échantillon mort permet d'accéder à la durée écoulée depuis sa mort. Le même type de raisonnement permet de dater la formation d'une roche, en étudiant la décomposition des noyaux $^{238}_{92}U$ selon l'équation nucléaire :

$$^{238}_{92}U \quad = \quad ^{206}_{82}Pb \quad + \quad 8\,^{4}_{2}He \quad + \quad 6\,^{0}_{-1}e \quad + \quad 6\,^{0}_{0}\overline{\nu_e}$$

qui correspond à la superposition de plusieurs types de désintégrations décrits précédemment. La technique de datation consiste à mesurer la teneur en noyaux $^{238}_{92}U$ et en noyaux $^{206}_{82}Pb$ d'une roche. Cette méthode a permis de déterminer l'âge de la Lune d'après les échantillons de roches ramenés des expéditions lunaires.

Exercice résolu

Datation au carbone 14

La période de décomposition radioactive du carbone 14 vaut $\tau = 5730$ ans. Un échantillon archéologique contient un morceau de bois mort contenant 74 % du carbone 14 contenu usuellement dans la matière vivante. En déduire depuis combien de temps est mort l'arbre.

Réponse :

La période de décomposition radioactive est : $t_{\frac{1}{2}} = \tau = \dfrac{\ln 2}{k}$, indépendante de la concentration initiale en carbone 14. On en déduit :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{\ln 2}{5730} = 1{,}21.10^{-4}\ \text{an}^{-1}.$$

Tant que la matière est vivante, l'apport nutritionnel maintient la concentration en carbone 14 à la valeur de celle de l'environnement, considérée comme constante. Lors de la mort de l'arbre, il n'y a plus d'apport de carbone 14 et sa concentration décroît en raison de la décomposition radioactive. En notant t_{M} le temps depuis la mort de l'échantillon de bois, la relation permet d'écrire :

$$t_{\text{M}} = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0}\right).$$

Pour l'échantillon qui nous concerne :

$$t_{\text{M}} = -\frac{1}{1{,}21.10^{-4}} \ln 0{,}74 = 2488\ \text{an}.$$

L'échantillon de bois est mort depuis 2 500 ans.

3.5 Analyse des données

Méthode générale

Si les méthodes chimiques permettent de suivre directement l'évolution de la concentration d'une espèce au cours du temps, les méthodes physiques ne donnent accès qu'à une grandeur d'ensemble du milieu réactionnel. Une étape supplémentaire est nécessaire pour extraire de l'évolution en fonction du temps d'une grandeur physique φ (absorbance, conductivité, pression totale...), les informations relatives à l'évolution des concentrations des espèces. La

méthode générale de traitement des données est présentée dans le cas du suivi spectrophotométrique d'une réaction du premier ordre supposée totale :

$$R \longrightarrow P.$$

En admettant l'**additivité des absorbances** des espèces présentes dans le milieu, l'absorbance $A(t)$ vaut à tout instant :

$$A(t) = \varepsilon_R.\ell.[R](t) + \varepsilon_P.\ell.[P](t) + \mu \quad (4.1)$$

où μ est la contribution du milieu à l'absorbance et est considérée comme constante durant la réaction. Initialement, seul R est présent, l'expression de A_o est :

$$A_o = \varepsilon_R.\ell.[R]_o + \mu. \quad (4.2)$$

En fin de réaction, R est entièrement transformé en P, l'expression de A_∞ est :

$$A_\infty = \varepsilon_P.\ell.[R]_o + \mu. \quad (4.3)$$

À un instant t, la concentration $[R]$ est passée de $[R]_o$ à $[R]_o - x$, avec x avancement volumique, alors :

$$A(t) = \varepsilon_R.\ell.([R]_o - x) + \varepsilon_P.\ell.x + \mu.$$

On tire alors les équations suivantes :

$$A_\infty - A_o = (\varepsilon_P - \varepsilon_R).\ell.[R]_o \quad (4.4)$$

$$A(t) - A_o = (\varepsilon_P - \varepsilon_R).\ell.x$$

$$A_\infty - A(t) = (\varepsilon_P - \varepsilon_R).\ell.([R]_o - x) \quad (4.5)$$

Supposons que la réaction soit du premier ordre par rapport au réactif R, alors l'expression de la vitesse est :

$$\ln\left(\frac{[R]_o}{[R]_o - x}\right) = kt$$

À partir des équations (4.4) et (4.5), $[R]_o$ et $[R]_o - x$ sont remplacés par A_∞, $A(t)$ et A_o. Il vient alors :

$$\ln\left[\frac{A_\infty - A_o}{A_\infty - A(t)}\right] = kt$$

Par un raisonnement analogue, on établirait que pour une réaction du premier ordre suivie par conductimétrie, on a :

$$\ln\left[\frac{\sigma_\infty - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma(t)}\right] = kt.$$

Ces équations précédentes indiquent que l'efficacité des méthodes physiques en cinétique dépend de la différence $A_\infty - A_o$ (ou $\sigma_\infty - \sigma_o$ dans le cas d'un suivi conductimétrique de la réaction).


Si les valeurs initiales et finales des grandeurs physiques examinées sont identiques, le suivi cinétique d'une réaction chimique devient impossible.

Méthode de GUGGENHEIM

GUGGENHEIM a proposé une méthode permettant de déterminer la constante de vitesse d'une réaction chimique du premier ordre pour laquelle les concentrations en espèce chimique suivie au cours du temps ne sont connues ni initialement, ni en fin de réaction. Le principe de la méthode consiste à effectuer la mesure d'une grandeur physique φ liée à l'avancement de la réaction à des **intervalles de temps égaux**, ce qui constitue une contrainte pour l'expérimentateur sauf en cas d'automatisation de l'acquisition des données.

Soient les mesures $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \ldots, \varphi_i$ effectuées à des intervalles de temps Δt. D'après les équations établies plus haut, on a :

$$(\varphi_i - \varphi_\infty) = (\varphi_o - \varphi_\infty).\exp(-kt_i)$$

$$(\varphi_{i+1} - \varphi_\infty) = (\varphi_o - \varphi_\infty).\exp(-kt_{i+1})$$

dans lesquelles φ_i et φ_{i+1} correspondent à la mesure de la grandeur physique (absorbance, conductance) à t_i et t_{i+1}=t_i + Δt respectivement. En soustrayant les deux équations, il vient :

$$(\varphi_i - \varphi_{i+1}) = (\varphi_o - \varphi_\infty).\exp(-kt_i)[1 - \exp(-k\Delta t)]$$

ou encore :

$$kt_i + \ln(\varphi_i - \varphi_{i+1}) = [1 - \exp(-k\Delta t)]\ln(\varphi_o - \varphi_\infty).$$

Le terme $[1 - \exp(-k\Delta t)]\ln(\varphi_o - \varphi_\infty)$ est constant ; en portant sur un graphe $\ln(\varphi_i - \varphi_{i+1})$ en fonction de t_i, on obtient une droite de coefficient directeur $-k$. Cette méthode est particulièrement adaptée aux réactions rapides pour lesquelles la valeur de r_o est difficile à déterminer et elle peut être généralisée aux réactions du deuxième ordre avec des concentrations en réactif égales ou non. Néanmoins comme $\ln(\varphi_i - \varphi_{i+1})$ augmente avec le temps, il est préférable d'éviter les mesures à des valeurs de $t > 3t_{\frac{1}{2}}$ de la réaction étudiée.

4 Influence de la température sur la vitesse

4.1 Résultats expérimentaux

Expérimentalement, la constante de vitesse d'une réaction est une fonction de la température. Différentes situations sont présentées ci-dessous (figure 4.10).

- La première situation correspond au cas le plus général et est examinée en détail.
- La deuxième situation correspond à une **réaction de type explosive** dans laquelle la constante de vitesse croît soudainement à partir d'une valeur-seuil de température.
- La troisième situation correspond à une réaction catalysée par une enzyme, la constante de vitesse croît avec la température puis décroît lorsque la température continue à croître en raison de l'inactivation de l'enzyme.
- La dernière situation, très rare, est observée dans certaines réactions en phase gazeuse, par exemple dans le cas de l'oxydation du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO_2) par le dioxygène (O_2) en phase gazeuse.

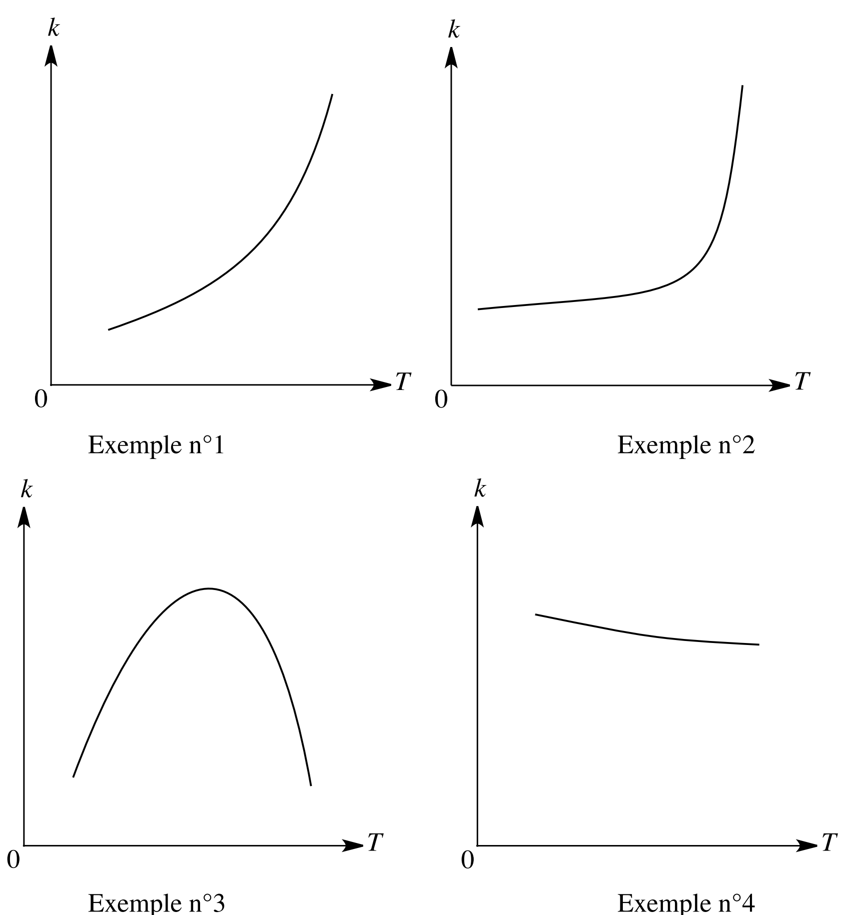


FIGURE 4.10 – Effets de la température sur la constante de vitesse d'une réaction chimique

4.2 Équation d'ARRHÉNIUS

Différentes relations ont été proposées pour expliquer la dépendance en température de la constante de vitesse d'une réaction. L'expression généralement retenue est la relation établie par ARRHÉNIUS en 1889. Cette relation est issue d'une représentation simple de la réaction chimique basée sur la **théorie cinétique des gaz**. Dans ce modèle, ARRHÉNIUS considère l'ensemble des molécules A qui réagissent pour donner l'espèce B ; la distribution des vitesses des molécules A dans le gaz à une température donnée est indiquée figure 4.11.

ARRHÉNIUS considère dans le système deux types de molécules, celles dont la vitesse (et donc l'énergie) est inférieure à une valeur v_r (molécules non réactives) et celles dont la vitesse est supérieure à v_r (molécules réactives). Dans ce modèle énergétique, seule la fraction des molécules réactives est apte à réagir pour donner B.

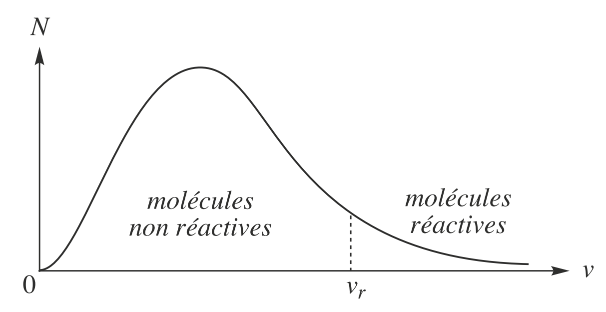


FIGURE 4.11 – Loi de distribution des vitesses des molécules d'un gaz

En utilisant les travaux de BOLTZMANN, ARRHÉNIUS détermine la valeur de cette fraction et peut en dériver une équation pour la constante de vitesse de la réaction $A \longrightarrow B$ sous forme différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_\mathrm{a}}{RT^2}$$

dans laquelle :

- E_a est appelée l'énergie molaire d'activation en J·mol^{-1} (S.I.) et peut être indépendante ou non de la température ;
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J·mol^{-1}·K^{-1} (S.I.)) ;
- T la température absolue en K (S.I.).

Si l'énergie molaire d'activation E_a est indépendante de la température, alors la relation précédente s'intègre en :

$$k = A\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right)$$

Dans laquelle A est le **facteur préexponentiel** (ou **facteur d'ARRHÉNIUS**) et a la dimension d'une constante de vitesse. En traçant $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (T en kelvin, attention) on obtient une droite de coefficient directeur $-\frac{E_\mathrm{a}}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$. L'énergie molaire d'activation de la plupart des réactions chimiques est de l'ordre de quelques dizaines de kJ·mol^{-1}.



L'énergie molaire d'activation E_a est une grandeur qui varie en général peu sur un intervalle de température modéré. La relation d'ARRHÉNIUS est ainsi le plus souvent applicable pour déterminer l'énergie molaire d'activation.

Exercice résolu

Décomposition du pentaoxyde d'azote

La décomposition de N_2O_5 en NO_2 et O_2 est une réaction d'ordre un. Elle est suivie à différentes températures et les constantes de vitesse mesurées sont portées dans le tableau :

Θ / °C	25	35	45	55	65
k / s^{-1}	$3,38.10^{-5}$	$1,35.10^{-4}$	$4,98.10^{-4}$	$1,50.10^{-3}$	$4,87.10^{-3}$

Déterminer les valeurs de E_a et A et pour cette réaction.

Réponse :

Le domaine de mesure des températures est faible, aussi E_a est considérée comme constante sur ce domaine. D'après $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, on tire : $\ln k = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A$.

En traçant $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (après changement des degrés Celsius en kelvin), le coefficient directeur de la droite obtenue vaut $-\frac{E_a}{R}$ et l'intersection avec l'axe des ordonnées $\ln A$.

$1/T$ / 10^{-3} K^{-1}	3,35	3,25	3,14	3,05	2,96
$\ln(k/s^{-1})$	$-10,3$	$-8,91$	$-7,60$	$-6,50$	$-5,32$

On trouve : $E_a = 103{,}3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ et $A = 4{,}9.10^{13}\ s^{-1}$.

Le modèle proposé par ARRHÉNIUS permet de comprendre l'effet de la température sur la constante de vitesse. En effet la distribution des vitesses d'une population de molécules varie avec la température comme indiqué figure 4.12 :

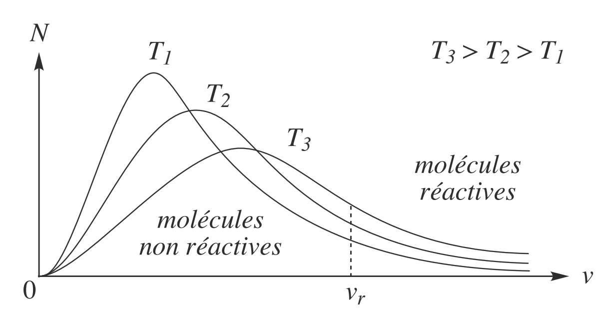


FIGURE 4.12 – Effet de la température sur la distribution des vitesses des molécules d'un gaz

Ainsi une augmentation de la température du gaz a pour effet d'augmenter la fraction de molécules réactives. L'énergie d'activation est une grandeur caractéristique de la réaction chimique et ne dépend que des conditions dans lesquelles celle-ci est mise en œuvre (en particulier l'énergie d'activation E_a dépend de la nature du solvant dans le cas de réactions effectuées en phase condensée).

À partir de l'équation d'ARRHÉNIUS, le tracé de $k = f(T)$ montre une courbe de forme sigmoïde (Figure 4.13) pour laquelle la limite asymptotique est A lorsque T tend vers l'infini.

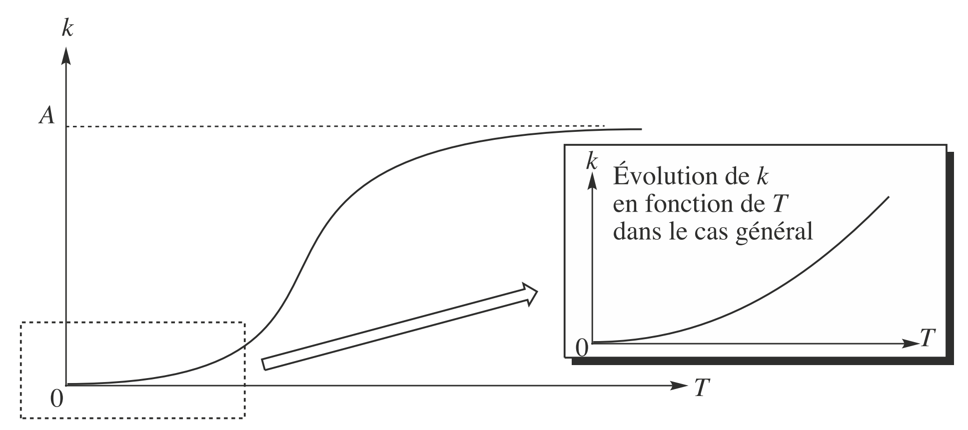


FIGURE 4.13 – Dépendance en température d'une constante de vitesse

Le domaine de température dans lequel sont effectuées les mesures de k pour la plupart des réactions chimiques correspond à la partie basse de la sigmoïde (en croissance rapide). Il existe cependant des réactions chimiques mettant en jeu des atomes ou des radicaux libres qui présentent des énergies d'activation très faibles voire nulles pour lesquelles il est possible d'atteindre la partie haute de la sigmoïde.

La figure 4.14 montre que, pour une valeur de A fixée, la diminution de E_a permet d'atteindre plus rapidement cette valeur limite à des températures plus basses.

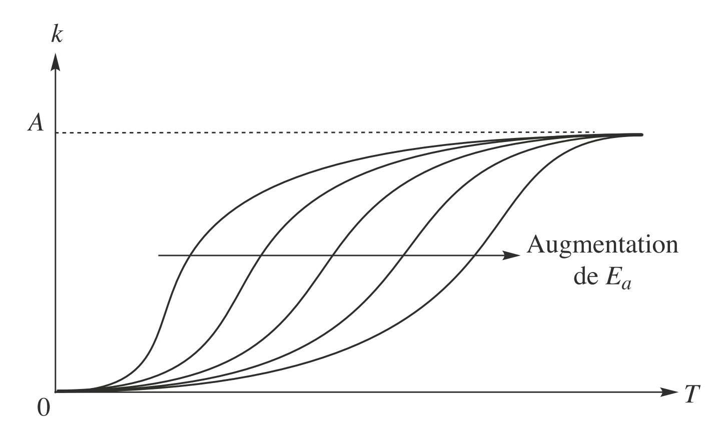


FIGURE 4.14 – Tracé de $k = f(T)$ pour différentes valeur de E_a avec A constant

4.3 Autres facteurs influençant la vitesse des réactions

D'autres facteurs sont également capables de modifier la vitesse d'une réaction chimique :

- la présence d'un catalyseur : un **catalyseur** est une espèce qui accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible sans subir lui-même de modifications permanentes, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel de la réaction chimique considérée. La catalyse peut être de type homogène (le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase) ou hétérogène (le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes) ;
- dans le cas de réactions effectuées en phase condensée, le **solvant** peut exercer un effet très important en raison de ses pouvoirs ionisant, disssociant et des interactions non covalentes possibles avec les réactants (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).

Exercice résolu

Efficacité de la trempe thermique

La cinétique d'une réaction chimique est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par refroidissement de 100 °C (température de la réaction) à 0 °C (température du dosage). En considérant que cette réaction possède une énergie d'activation $E_a = 40$ kJ·mol^{-1}, quelle est l'efficacité de la trempe par refroidissement ? Si l'énergie d'activation est de 80 kJ·mol^{-1}, l'efficacité de la trempe est-elle meilleure ou moindre ?

Réponse :

Le rapport des constantes de vitesse aux deux températures considérées est :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \frac{A_{(373)}.\exp\left(\frac{-E_a}{373R}\right)}{A_{(273)}.\exp\left(\frac{-E_a}{273R}\right)}.$$

En considérant que $A_{(373)} = A_{(273)}$, l'expression se simplifie en :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(-\frac{E_a}{373R}\right) - \left(-\frac{E_a}{273R}\right)\right].$$

Pour $E_a = 40$ kJ·mol^{-1}, le rapport vaut :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(-\frac{40000}{8,31.373}\right) + \left(\frac{40000}{8,31.273}\right)\right] = 8,9.10^{-3}.$$

Lors de la trempe la vitesse de la réaction est à peu près divisée par 100.
Pour $E_a = 80$ kJ·mol^{-1}, le rapport vaut :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(-\frac{80000}{8,31.373}\right) + \left(\frac{80000}{8,31.273}\right)\right] = 7,8.10^{-5}.$$

Dans ce cas, la constante de vitesse de la réaction est à peu près divisée par 10 000 lors de la trempe. L'efficacité de la trempe par refroidissement est meilleure dans le cas d'une réaction possédant une énergie d'activation élevée.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Écrire l'expression de la vitesse de disparition d'un réactif
- Écrire l'expression de lavitesse de formation d'un produit
- Écrire l'expression de la vitesse d'une réaction
- Écrire la loi de vitesse d'une réaction
- Déterminer ordre global d'une réaction
- Déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif
- Déterminer l'ordre initial d'une réaction à partir d'un graphe ou de données
- Déterminer l'ordre courant d'une réaction
- Ordre apparent d'une réaction
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre zéro
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre un
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre deux
- L'effet de la dégénérescence de l'ordre d'une réaction
- Déterminer le temps de demi-réaction à partir d'un graphe
- La loi de décroissance radioactive et le temps de demi-vie d'un nucléide radioactif
- L'effet d'une trempe physique ou chimique sur une réaction
- L'expression de la loi empirique d'ARRHÉNIUS

SAVOIRS-FAIRE

- Déterminer graphiquement la constante de vitesse d'une réaction d'ordre un.
- Déterminer graphiquement la constante de vitesse d'une réaction d'ordre deux.
- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de formation d'un produit
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique
- Exprimer la loi de vitesse (dans le cas d'une réaction avec ordre)
- Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée
- Déterminer l'ordre global d'une réaction
- Déterminer les ordres partiels d'une réaction
- Confirmer la valeur d'un ordre (0, 1 ou 2) par la méthode intégrale
- Déterminer la vitesse de réaction par une méthode numérique
- Déterminer la vitesse de réaction par une méthode graphique
- Déterminer l'ordre d'une réaction par la méthode différentielle
- Déterminer l'ordre d'une réaction par les temps de demi-réaction
- Déterminer le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre un
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures

MOTS-CLÉS

- acte élémentaire
- constante de vitesse.
- énergie d'activation.
- équation d'ARRHÉNIUS.
- dégénérescence de l'ordre
- loi de VAN'T HOFF.
- ordre global d'une réaction (0,1,2).
- ordre partiel
- ordre initial
- temps de demi-réaction.
- trempe chimique.
- vitesse de réaction.
- méthode d'intégration
- méthode différentielle

Activité documentaire : notions de mécanisme réactionnel

La cinétique chimique est une discipline qui se scinde en deux domaines : d'une part la cinétique dite formelle qui correspond à l'étude macroscopique de l'évolution temporelle des systèmes (cet aspect de la discipline qui a été envisagé dans le chapitre), d'autre part la cinétique microscopique qui se propose de décrire au niveau moléculaire le déroulement des événements, la succession des différentes étapes de formation et rupture des liaisons chimiques qui permettent d'expliquer la structure des produits (liaisons entre atomes) à partir de celle des réactifs.

Un exemple simple

Quand on considère l'action de l'ion iodure sur la molécule de bromométhane (en présence d'un solvant), toutes les informations que l'on peut recueillir sur la réaction sont compatibles avec une réaction en une seule étape : la formation de la liaison C$-$I est synchrone avec la rupture de la liaison C–Br. Les chimistes représentent cela par un schéma où une flèche courbe représente un changement de statut d'une doublet d'électron (parfois appelé abusivement mouvement d'un doublet d'électrons). Cette représentation a été introduite en terminale.

|I|⊖ + H₃C–Br| ⟶ I–CH₃ + |Br|⊖

Les deux flèches signifient, pour celle qui est le plus à gauche, la formation de la liaison entre l'atome d'iode et l'atome de carbone par apport de deux électrons par l'ion iodure et pour celle plus à droite la rupture de la liaison carbone-brome (le doublet qui assure la liaison se localise sur l'atome de brome qui devient un ion bromure).

Le lien avec la cinétique macroscopique

Quel est le lien entre le fait de décrire une transformation par un acte microscopique et l'étude temporelle de l'évolution du système (cinétique formelle) ?

L'acte microscopique décrit précédemment nécessite la rencontre de deux espèces chimiques et un échange d'énergie au cours du choc. La probabilité de cette rencontre est proportionnelle au produit de la probabilité de rencontrer dans un élément de volume donné l'ion iodure par la probabilité de rencontrer dans ce même élément de volume la molécule de bromométhane. La conséquence macroscopique de ce fait est que le nombre de chocs par unité de volume est proportionnel au produit des concentrations des réactifs et au temps écoulé. Tous les chocs qui ont lieu ne sont pas obligatoirement fructueux : ils ne conduisent pas toujours aux produits, cela dépend de la façon dont l'énergie a été redistribuée entre les participants lors du choc. Donc la loi de vitesse macroscopique qui correspond au déroulement microscopique décrit le nombre de molécules qui réagissent par unité de volume et unité de temps (c'est la vitesse de la réaction telle qu'elle a été définie). Elle est proportionnelle au produit des concentrations des deux réactifs, le facteur de proportionnalité étant la constante de vitesse qui traduit donc l'efficacité des chocs.

Comment généraliser cette approche

Relier le comportement microscopique des atomes, ions et molécules aux observations macroscopiques a été une préoccupation constante des physiciens et des chimistes du vingtième siècle. Dans le cadre de la cinétique chimique, la volonté a été de tenter de relier les lois de vitesse macroscopiques (ordres partiels, valeur des constantes de vitesse, énergies d'activation, existence de catalyseur(s), rôle du solvant) au déroulement microscopique de la réaction.

Très rapidement les chimistes ont été convaincus qu'une situation aussi simple que celle présentée avec le premier exemple proposé était très rare et que de nombreuses réactions ne pouvaient être décrites par ces schémas en une seule étape.

Les soupçons sur l'existence d'autres espèces

Voici quelques éléments qui conduisirent les chimistes à suspecter l'existence d'espèces chimiques qui n'apparaissent pas dans l'équation-bilan macroscopique.

Les nombres stœchiométriques

Considérons la réaction d'oxydation des ions Fe(II) par le dioxygène en milieu acide. L'équation-bilan s'écrit :

$$4\,Fe^{2+} \quad + \quad O_2\,(g) \quad + \quad 4\,H^+ \qquad = \qquad 4\,Fe^{3+} \quad + \quad 2\,H_2O$$

La seule lecture de l'équation-bilan montre qu'il est vain d'imaginer un processus concerté, un seul événement moléculaire qui se traduirait par la rencontre de tous les protagonistes, par la rupture (1) et la formation (4) de toutes liaisons. En effet, un événement est d'autant moins probable qu'il nécessite la rencontre au voisinage d'un point de l'espace d'un grand nombre d'objets (ici, 9 ions ou molécules).

Le déroulement microscopique s'effectuera en plusieurs étapes avec inévitablement la formation d'espèces chimiques qui ne figurent pas dans l'équation-bilan.

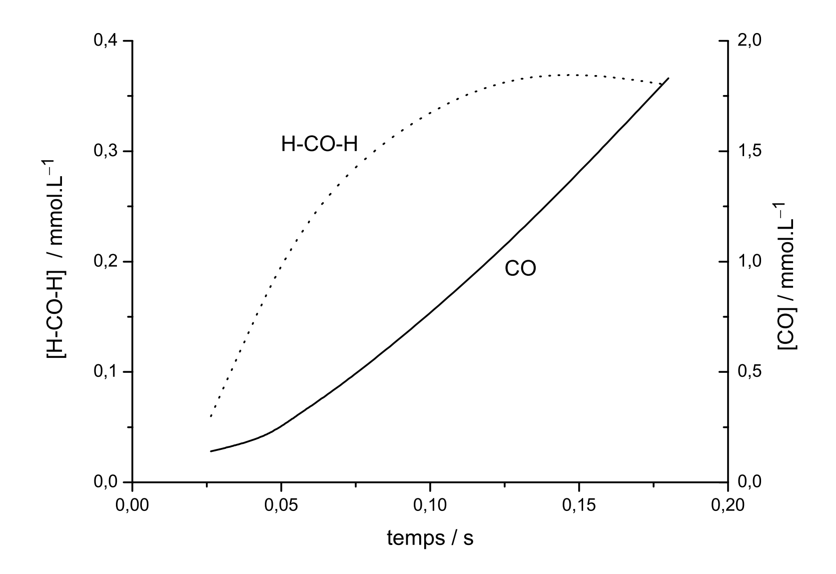
L'analyse des produits de réaction

Oxydation du méthane

Considérons la réaction de combustion du méthane en phase gazeuse à la température de 670 °C. Le produit de la réaction est le monoxyde de carbone. L'équation-bilan de la transformation s'écrit :

$$CH_4 \quad + \quad \frac{3}{2}\,O_2 \quad = \quad CO \quad + \quad 2\,H_2O$$

L'analyse fine du milieu réactionnel montre la présence de formation intermédiaire de méthanal de formule H–CO–H. La figure ci-dessous représente l'évolution des concentrations des espèces en fonction du temps.



On remarquera que la figure présente une double échelle pour les grandeurs portées en ordonnées. La concentration en méthanal passe par un maximum 0,14 s après le début de la réaction.

Photolyse de la propanone

La propanone est soumise à un rayonnement ultraviolet en présence d'un hydrocarbure noté RH : les produits obtenus sont le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthane. Les quantités relatives de méthane et d'éthane dépendent des concentrations initiales de l'hydrocarbure.

Ici la situation est encore plus complexe car il n'est pas possible d'écrire une seule équation-bilan pour traduire l'évolution macroscopique du système. Il se pose néan-

moins la question du déroulement microscopique des processus pour rendre compte de la formation des deux produits : le méthane et l’éthane.

Propriétés spectroscopiques

Spectroscopie U.V-visible

Le toluène donne des réactions dites de substitution électrophile aromatique. L’équation-bilan suivante en est un exemple :

$$C_6H_5{-}CH_3 + H_3C{-}C(=O){-}Cl \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}C_6H_4{-}CH_3 + HCl$$

La réaction se déroule en phase liquide en présence d’une quantité importante de chlorure d’aluminium, nécessaire pour que la réaction se déroule à une vitesse notable. Alors que les différents participants n’absorbent pas les longueurs d’onde visibles, le mélange réactionnel prend une coloration verte qui ne disparaît que lorsque la réaction est terminée.

Cette coloration est attribuée à l’apparition d’espèces chimiques qui n’apparaissent pas dans l’équation-bilan et qui n’ont pas été délibérément introduites.

Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

Il existe une méthode spectroscopique, la résonance paramagnétique électronique (RPE), qui est spécifique des espèces qui possède un ou plusieurs électrons célibataires. Notons que ces espèces chimiques ne sont pas très courantes, à l’exception très notable du dioxygène. Citons aussi le monoxyde d’azote, qui ne peut faire autrement car il possède un nombre impair d’électrons. C’est une méthode très sensible qui permet avec des appareils courants de détecter moins de 10^{10} particules. Le signal obtenu permet aussi d’identifier la nature des espèces à électrons célibataires.

Dans des flammes raréfiées issues de la combustion du dihydrogène et de l’oxyde de carbone ont été identifiés par cette méthode des atomes d’oxygène, d’hydrogène et des espèces HO (non chargées), espèces qui bien sûr n’apparaissent pas l’équation-bilan.

Marquage isotopique

L’existence de plusieurs isotopes d’un élément, dont certains sont parfois radioactifs, est mise à profit pour mettre en évidence l’existence d’intermédiaires réactionnels. Le principe est de substituer à un noyau isotope usuel (en général non radioactif), un noyau isotope radioactif qui peut être détecté justement par cette propriété. La réactivité chimique n’est pas modifiée de façon notable, sauf dans le cas de la substitution du noyau de l’atome d’hydrogène par le deutérium (1 proton, 1 neutron) ou

du tritium (1 proton, 2 neutrons). Des informations importantes sont obtenues en détectant où le noyau marqué se trouve au terme de la réaction.
La réaction d'un ion carboxylate avec le bromure de cyanogène illustre cette technique d'analyse :

$$CH_3COO^- \quad + \quad BrCN \quad = \quad CH_3CN \quad + \quad CO_2 \quad + \quad Br^-$$

L'ion carboxylate est transformé en nitrile (fonction $-C\equiv N$). Il est légitime de se demander si la réaction est un transfert du groupe CN du bromure de cyanogène vers le carboxylate. La réaction a été conduite avec un carboxylate dont le carbone de la fonction COO^- est en partie l'isotope ^{14}C, isotope radioactif que l'on peut détecter par le rayonnement gamma caractéristique. Le résultat expérimental est que le nitrile $CH_3-C\equiv N$ est lui aussi radioactif : le taux de radioactivité mesuré montre que tous les carbones du groupement CN du produit d'arrivée proviennent de l'ion carboxylate initial.
Pour rendre compte de cette observation par une suite d'événement microscopique (formations et ruptures de liaisons), il faut faire intervenir des espèces chimiques qui se forment de façon transitoire et qui disparaissent en fin de réaction.

Les intermédiaires réactionnels

Les faits expérimentaux indiqués précédemment ont été interprétés par l'existence d'espèces chimiques instables dans les conditions de la réaction chimique.

Différentes catégories d'intermédiaires réactionnels

Il existe une grande variété d'intermédiaires réactionnels. Certains sont de simples molécules ou ions, sans comportement particulier, si ce n'est de continuer à réagir dans les conditions de l'expérience. C'est le cas du méthanal qui se forme lors de l'oxydation du méthane : en phase gazeuse, en présence de dioxygène, le méthanal s'oxyde. Il existe aussi de nombreuses structures dont la structure électronique permet de justifier le caractère instable.

Les radicaux libres

Ce nom a été donné aux espèces chimiques organiques qui possèdent des électrons célibataires. Cela se traduit en général par un atome qui ne vérifie pas la règle de l'octet. La figure suivante indique quelques radicaux :

H
H–C•
H
radical méthyle

H–$\overline{\underline{O}}$•
radical hydroxyle

|$\dot{O}$|
N
H_3C — CH_3
radical diméthylnitroxyde

Le fait qu'un atome ne vérifie pas la règle de l'octet rend ces espèces en général instable. Elles réagissent rapidement pour produire des espèces plus stables. Par exemple le radical éthyle $CH_3CH_2^{\bullet}$ peut suivre les trois chemins suivants :

$$2\ CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow H_3CH_2C{-}CH_2CH_3 \quad \text{dimérisation}$$

$$CH_3\dot{C}H_2 + R{-}H \longrightarrow CH_3CH_3 + R^{\bullet}$$

$$CH_3\dot{C}H_2 + R^{\bullet} \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + R{-}H$$

La molécule $R-$H est un donneur d'atomes d'hydrogène (par exemple un hydrocarbure), l'espèce chimique $R^{\bullet}$ est accepteur d'atomes d'hydrogène.

Les carbocations

Ces intermédiaires réactionnels sont assez courants en chimie organique. Ils sont caractérisés par un atome de carbone entouré de 6 électrons de valence et portant à la fois une case électronique vacante et une charge positive. Comme l'atome de carbone ne vérifie pas la règle de l'octet, cette espèce est instable mais il existe des carbocations moins instables que d'autres. La figure ci-dessous donne la formule de trois carbocations reconnus comme étant relativement stables.

Les solvants polaires (voir le chapitre 5, *Forces intermoléculaires*) stabilisent les carbocations.

Ces carbocations peuvent donner de nombreuses réactions. La figure suivante indique les deux grandes classes de réaction que suivent les carbocations.

réaction a)

réaction b)

Dans la réaction de type a), le carbocation cède un proton à la base : un carbocation est un acide fort.

Dans la réaction de type b), X est un atome ou groupement d'atomes qui porte un doublet non liant (il est alors qualifié de nucléophile) : il réagit facilement avec la case vacante du carbocation pour conduire à une molécule où tous les atomes vérifient la règle de l'octet, donc beaucoup plus stable que le carbocation.

Les intermédiaires tétraédriques

Ces intermédiaires réactionnels jouent un rôle important en chimie organique car ils apparaissent dans de très nombreuses réactions des aldéhydes, cétones et ester, fonctions qui ont en commun de posséder une double liaison carbone/oxygène. La figure ci-dessous indique la succession d'événements microscopiques qui rendent compte de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par l'ion hydroxyde.

$$H_3C-C(=O)-O-CH_2CH_3 + {}^{\ominus}OH \rightleftharpoons H_3C-C(O^{\ominus})(OH)(OCH_2CH_3)$$

intermédiaire tétraédrique

$$H_3C-C(O^{\ominus})(OH)(OCH_2CH_3) \rightleftharpoons H_3C-C(=O)-O-H + CH_3CH_2O^{\ominus}$$

$$H_3C-C(=O)-O-H + CH_3CH_2O^{\ominus} \longrightarrow CH_3COO^{\ominus} + CH_3CH_2OH$$

La dernière étape est très déplacée vers la droite car le carboxylate est une base faible et l'éthanol est un acide très faible (nul dans l'eau).

Les carbènes et les nitrènes

Il existe de très nombreuses espèces chimiques instables, réactives, dont l'existence à été postulée, puis confirmée par différentes techniques pour rendre compte des réactions observées.

Les carbènes sont des espèces chimiques neutres où un atome de carbone est divalent (lié à deux atomes). Ils possèdent aussi une case vacante et donc ne vérifient pas la règle de l'octet. Le dichlorocarbène est obtenu par action d'une base très forte sur le trichlorométhane. Il est instable et réagit par exemple avec les doubles liaisons C=C.

$$Cl_3C-H + {}^{\ominus}OH \longrightarrow \square CCl_2 + H_2O + Cl^{\ominus}$$

dichlorocarbène

Les nitrènes sont les équivalents azotés des carbènes où un azote est monovalent et porte un doublet non liant et une case électronique vacante.

Analyse des résultats expérimentaux précédents

Photolyse de la propanone

Lorsque la propanone est soumise à un rayonnement ultra-violet de courte longueur d'onde ($\lambda \approx 200$ nm) en présence d'hydrocarbures RH (molécule donneuse d'atomes d'hydrogène), on observe la formation de monoxyde de carbone, de méthane et d'éthane. Ce résultat s'interprète par la formation de l'intermédiaire réactionnel $CH_3^\bullet$ et le mécanisme suivant :

$$H_3C{-}C(=O){-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} H_3C{-}\dot{C}(=O) + CH_3^\bullet$$

$$H_3C{-}\dot{C}(=O) \longrightarrow CO + CH_3^\bullet$$

$$CH_3^\bullet + RH \longrightarrow CH_4 + R^\bullet$$

$$2\ CH_3^\bullet \longrightarrow CH_3CH_3$$

Réaction du toluène avec CH_3COCl

En présence de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$), le chlorure d'acétyle (CH_3COCl) perd un ion chlorure pour conduire à un ion acylium (CH_3CO^+) qui réagit avec le toluène pour conduire à un carbocation particulier appelé intermédiaire de WHELAND. Comme tout carbocation, c'est un acide fort qui conduit au produit final en perdant un proton.

$$AlCl_3 + H_3C{-}C(=O){-}Cl \rightleftharpoons H_3C{-}C(=O){-}\overset{\oplus}{Cl}{\cdot}\overset{\ominus}{Al}Cl_3$$

$$H_3C{-}C(=O){-}\overset{\oplus}{Cl}{\cdot}\overset{\ominus}{Al}Cl_3 \longrightarrow H_3C{-}\overset{\oplus}{C}{=}O + \overset{\ominus}{Al}Cl_4$$

ion acylium

$$H_3C{-}C_6H_5 + H_3C{-}\overset{\oplus}{C}{=}O \longrightarrow H_3C{-}\overset{\oplus}{C_6H_5}(H){-}C(=O){-}CH_3$$

$$H_3C{-}\overset{\oplus}{C_6H_5}(H){-}C(=O){-}CH_3 + |Base \longrightarrow H_3C{-}C_6H_4{-}C(=O){-}CH_3 + H\overset{\oplus}{Base}$$

Lors de la première étape la complexation peut avoir lieu sur l'oxygène du chlorure d'acétyle.

Réaction d'un carboxylate avec le bromure de cyanogène

Ce dernier exemple illustre une situation où malgré l'apparence assez simple de l'équation-bilan, le mécanisme réel fait apparaître des structures complexes. Celui-ci est résumé dans la figure suivante.

On pourra marquer par une étoile le carbone de la fonction carboxylate (cette étoile symbolise les noyaux radioactifs) et on vérifiera que cet atome marqué se retrouve dans le nitrile obtenu.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 197 Comparaison de deux trempes
Page 205 Décomposition du pentaoxyde d'azote
Page 207 Décomposition du bromure de nitrosyle
Page 210 Datation au carbone 14
Page 215 Décomposition du pentaoxyde d'azote
Page 217 Efficacité de la trempe thermique

TESTEZ-VOUS

1. L'expression de la vitesse v de la réaction $A \longrightarrow B$ est de la forme :

A ❑ $v = \frac{d[A]}{dt}$

B ❑ $v = d[A]dt$

C ❑ $v = -\frac{d[A]}{dt}$

2. L'expression de la vitesse v de la réaction $A \longrightarrow 2\,B$ est de la forme :

A ❑ $v = \frac{d[B]}{dt}$

B ❑ $v = \frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$

C ❑ $v = 2d[B]dt$

3. L'expression de la vitesse v de la réaction $2\,A \longrightarrow B$ est de la forme :

A ❑ $v = -\frac{d[A]}{dt}$

B ❑ $v = -2d[A]dt$

C ❑ $v = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt}$

4. L'ordre global d'une réaction chimique est :

A ❑ le produit des coefficients stœchiométrique des réactifs

B ❑ la somme des coefficients stœchiométrique des réactifs

C ❑ la somme des exposants des termes de concentration de la loi de vitesse

5. On parle de dégénérescence de l'ordre d'une réaction chimique lorsque :

A ❑ les réactifs sont présents dans les proportions stœchiométriques

B ❑ l'un des réactifs est en grand excès par rapport à l'autre

6. La loi de vitesse d'une réaction chimique d'ordre un ($A \longrightarrow B$) est de la forme :

A ❑ $[A] = [A]_o \exp(-kt)$

B ❑ $[A] = [A]_o\,(1 - \exp(-kt))$

C ❑ $[A] = \frac{[A]_o}{1 - \exp(-kt)}$

7. Dans la majorité des cas, la constante de vitesse d'une réaction chimique :

A ❑ augmente avec la température

B ❑ diminue avec la température

C ❑ ne dépend pas de la température

TESTEZ-VOUS

8. Pour une réaction d'ordre deux, le temps de demi-réaction dépend de la concentration en réactif :
   - A ❑ vrai
   - B ❑ faux

9. Pour une réaction d'ordre un, le temps de demi-réaction dépend de la concentration en réactif :
   - A ❑ vrai
   - B ❑ faux

10. Si λ est la constate radioactive, la durée de demi-vie radioactive $t_{1/2}$ d'un nucléide vaut :
   - A ❑ $t_{1/2} = \lambda \ln 2$
   - B ❑ $t_{1/2} = \dfrac{\lambda}{\ln 2}$
   - C ❑ $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\lambda}$

4.1 Décomposition de l'azométhane en phase gazeuse (★)

Dans un récipient de volume fixé, on introduit à 600 K de l'azométhane. Celui-ci se décompose en éthane et en diazote suivant l'équation-bilan :

$$CH_3N_2CH_3\ (g) \quad = \quad CH_3CH_3\ (g) \quad + \quad N_2\ (g).$$

L'évolution de la réaction est suivie par manométrie, et une série de mesures a donné la pression partielle p_A en azométhane :

t (10^3 s)	0	1,00	2,00	3,00	4,00
p_A (10^{-2} mmHg)	$p_0 = 8,21$	5,74	4,00	2,80	1,96

Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif, et calculer sa constante de vitesse. On supposera que tous les gaz ou mélanges de gaz sont parfaits.

4.2 Temps de demi-réaction (★)

La réaction de décomposition totale du pentaoxyde de diazote N_2O_5 a lieu en phase gazeuse. Son équation-bilan s'écrit :

$$N_2O_5\ (g) \quad = \quad 2\ NO_2\ (g) \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g).$$

L'expérience est menée dans un récipient de volume V constant, initialement vide, en amenant du pentaoxyde de diazote de manière à ce que la pression initiale soit p_0. Tous les gaz seront considérés parfaits, et constituent un mélange parfait de gaz parfaits. La constante des gaz parfaits vaut numériquement $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. On mesure la pression $p(t)$ au cours du temps. On veut évaluer la constante cinétique en mesurant le temps de demi-réaction : quelle doit être la lecture de p sur le manomètre pour ce temps ?

2. Le tracé de la courbe $\ln p(N_2O_5)$ en fonction du temps est une droite. En déduire l'ordre de la réaction, puis tracer l'allure de la courbe $p = f(t)$.

3. Une première mesure réalisée à $\theta = 150$ °C permet de mesurer un temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}} = 7{,}5$ s. Une seconde mesure réalisée à $\theta' = 100$ °C permet de mesurer un temps de demi-réaction $t'_{\frac{1}{2}} = 7{,}0$ min. Calculer la constante de vitesse pour ces deux températures.

4.3 Énergie d'activation (★)

La réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote (cf. exercice précédent) a été étudiée à deux températures différentes. À la température $\theta = 150$ °C, la constante de vitesse k est égale à $9{,}2.10^{-2}$ s^{-1}. Une seconde mesure réalisée à $\theta' = 100$ °C permet de mesurer une constante de vitesse k' égale à $1{,}7.10^{-3}$ s^{-1}.
Calculer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.

4.4 Utilisation du soufre radioactif comme traceur biologique (★)

L'isotope ^{38}S est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de $\tau = 2{,}84$ h ; il est utilisé pour étudier le métabolisme des protéines. On considère un échantillon de protéine marqué avec l'isotope ^{38}S ; cet échantillon présente une activité initiale de 48 000 désintégrations par minute. Calculer l'activité de cet échantillon au bout de 8 h et au bout de 24 h.

4.5 Radioisotope de l'argent (Centrale MP) (★)

L'isotope ^{110}Ag est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de $\lambda = 249$ jours. On note k la constante de vitesse (constante radioactive), $N(t)$ le nombre de radionucléides à la date t et $N(0)$ le nombre initial de radionucléides.

1. Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de $N(0)$, k et t puis calculer la constante radioactive k en jour^{-1}.

2. L'activité d'une source radioactive se mesure en becquerels (Bq), unité qui correspond au nombre de désintégrations par seconde. L'activité massique est souvent utilisée. Elle correspond à l'activité rapportée à l'unité de masse (Bq·kg^{-1} ou Bq·g^{-1}). On donne $A(0) = 1{,}76.10^{14}$ Bq·g^{-1}. Donner l'expression de l'activité $A(t)$ en fonction du temps t, de k et de $A(0)$.

3. Calculer le temps (en jours) au bout duquel l'activité de l'échantillon est devenue égale à $A(t) = 5{,}00.10^{13}$ Bq·g^{-1}.

4.6 Dismutation des ions hypochlorite (ESTP) (★★)

En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale :

$$ClO^- \quad = \quad \frac{1}{3}\,ClO_3^- \quad + \quad \frac{2}{3}\,Cl^-.$$

La vitesse de la réaction r, définie comme la vitesse de disparition des ions hypochlorite ClO^- suit une loi cinétique de second ordre, dont la constante de vitesse est notée k.

1. Donner l'équation horaire de la concentration en ions hypochlorite.

2. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $c_0 = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
À $T = 343$ K, la constante de vitesse de la solution est : $k = 3{,}1.10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
Au bout de combien de temps, noté t_{30}, aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions hypochlorite à cette température ?

3. L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est $E_a = 47\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quel serait, à $T' = 363$ K le temps t'_{30} nécessaire pour obtenir le même taux d'avancement de 30 % à partir de la même solution initiale ?

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.7 Décomposition du monoxyde d'azote (★★)

Dans cet exercice, on suppose que les mélanges gazeux se comportent comme des mélanges parfaits de gaz parfaits. La décomposition à 1151 °C de l'oxyde nitreux a lieu suivant la réaction :

$$2\ \text{NO (g)} \longrightarrow \text{N}_2\ \text{(g)} + \text{O}_2\ \text{(g)}.$$

À volume constant et pour une pression initiale d'oxyde nitrique $p_0 = 200$ mm Hg, la pression partielle p de NO varie en fonction du temps de la manière suivante :

p / mm Hg	200	156	128	108	94	83
t / min	0	5	10	15	20	25

Dans les mêmes conditions, mais pour des pressions initiales de NO différentes, on a déterminé les vitesses initiales de disparition du monoxyde d'azote correspondantes, notées r_0 :

p_0 / mm Hg	100	150	200	300	400
r_0 / mm Hg.min^{-1}	2,8	6	11	25	45

1. Déterminer l'ordre de la réaction en vous basant sur les valeurs de r_0.

2. Écrire et intégrer l'équation cinétique.

3. Vérifier l'ordre obtenu en utilisant une méthode graphique avec les valeurs du tableau 1.

4. Une étude en fonction de la température a donné les résultats suivants :

Θ / °C	974	1057	1260
$2k$ / mol$^{-1}\cdot$mL$\cdot$s^{-1}	20,5	87	2100

Évaluer graphiquement l'énergie d'activation et déterminer le facteur préexponentiel.

Données : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 62{,}3\ \text{mm Hg}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

APPROFONDIR

4.8 Suivi d'une isomérisation par spectrophotométrie (★)

On dispose du chlorure de dichlorobiséthylènediaminecobalt(III) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$. Ce complexe existe sous deux isomères *trans* et *cis*, représentés ci-dessous.

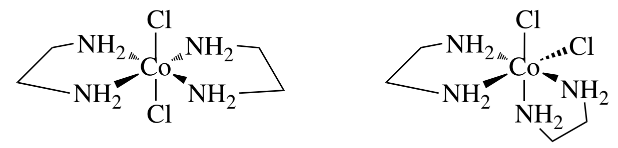


FIGURE 4.15 – Deux formes isomères (*cis* et *trans*) du complexe étudié.

On étudie ici l'isomérisation dans le méthanol du complexe *cis* en complexe *trans*. La réaction *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl \rightarrow$ *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ est supposée être totale et d'ordre 1 par rapport à l'isomère *cis*. Pour suivre la réaction, on mesure l'absorbance de la solution à 539 nm, longueur d'onde où les deux isomères absorbent. À cette longueur d'onde, on note ε_{cis} le coefficient d'absorption molaire de l'isomère *cis*, et ε_{trans} le coefficient d'absorption molaire de l'isomère *trans*.

1. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe *cis*, donner la loi horaire de la concentration en complexe *cis*.

2. Donner l'expression de l'absorbance A de la solution à n'importe quel instant, en fonction de la concentration en complexe *cis*, notée $[cis]$, en complexe *trans*, notée $[trans]$, des coefficients d'absorption molaire, et de la longueur ℓ de la cuve. Donner l'expression A_∞ de cette absorbance au bout d'un temps infini.

3. En utilisant les lois de conservation de la matière, montrer que : $\ln[cis] = \ln(A - A_\infty) + Cte$. Donner alors la loi horaire en fonction uniquement de la grandeur physique mesurée.

4. Une série de mesure est la suivante :

t / s	300	810	1240	1700	2120	3110	3680	∞
A	0,153	0,143	0,134	0,126	0,119	0,105	0,101	0,027

Montrer par une analyse linéaire bien choisie que la réaction est effectivement d'ordre 1, et calculer la constante de vitesse de la réaction.

4.9 Réaction entre le dioxygène et l'ion ferreux (d'après Agro) (★★)

On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par le dioxygène O_2, réaction qui joue un grand rôle dans le cycle du fer dans les eaux des lacs ou des eaux souterraines. L'équation de la réaction sera écrite :

$$Fe^{2+} \quad + \quad \frac{1}{4}\,O_2 \quad + \quad 2\,HO^- \quad + \quad \frac{1}{2}\,H_2O \quad = \quad Fe(OH)_3.$$

Pour déterminer la vitesse d'oxydation dans les conditions des eaux naturelles, le système tampon des eaux naturelles a été choisi c'est-à-dire qu'un mélange de gaz $O_2/CO_2/N_2$ dont

la composition est fixée barbote dans une solution à 0,01 mol·L^{-1} d'hydrogénocarbonate de sodium. La température est constante et égale à 25 °C. Les concentrations sont choisies de telle sorte que $FeCO_3$ ne précipite pas et comme la concentration en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle fixée en dioxygène ($[O_2\ (aq)] = k.p(O_2)$), on cherchera à montrer que la vitesse de disparition de l'ion ferreux Fe^{2+} peut se mettre sous la forme :

$$v = k.[Fe^{2+}]^{\alpha}.[HO^-]^{\beta}.$$

Différentes expériences sont menées à différents pH constants et à pression partielle constante en dioxygène ($p(O_2)$=0,2 bar). Les résultats expérimentaux sont exploités de la façon suivante : on constate que le tracé de la grandeur $y = \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}$ en fonction du temps t pour chacune des expériences menées à différents pH est une droite, soit :

$$y = -10^{-\delta}.t \qquad \text{avec } t \text{ en minutes.}$$

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

pH	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0
δ	2,6	2,2	1,8	1,4	1,0

1. Montrer clairement que l'examen d'une seule des cinq expériences permet de déterminer un des deux ordres partiels α ou β. Déterminer cet ordre partiel.

2. À l'aide d'une représentation graphique, déterminer l'ordre partiel manquant. La procédure sera clairement explicitée.

3. Que vaut la constante de vitesse k dans les conditions de l'expérience (à la température : $\theta = 25$ °C et à pression : $p(O_2) = 0{,}2$ bar) ?

Donnée : $K_e = 10^{-14}$.

4. Au laboratoire, les solutions de fer(II) sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation, en particulier, calculer les temps de demi-réaction à pH=6 et pH=4.

5. Que faudrait-il faire pour évaluer l'influence de la pression partielle en dioxygène sur la cinétique de cette réaction ?

4.10 Étude d'une d'oxydation (d'après Mines d'Albi) (★★)

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodure par les ions ferriques Fe(III). Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les couples I_2/I^- et Fe^{3+}/Fe^{2+}, toutes les espèces étant dissoutes dans l'eau.

1. Écrire l'équation-bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer(III), en affectant les espèces du fer du nombre stœchiométrique 1. Si la concentration d'ions iodure passe de c_o à $c_o - x$ entre 0 et t, comment définit-on par rapport à x la vitesse volumique de la réaction ?

2. On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse k ; on note a l'ordre partiel par rapport aux ions fer(III) et b l'ordre partiel par rapport aux ions iodure. Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k (au besoin en fonction de a et de b) ?

3. À la date t après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.

4. Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous, x se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

t / s	60	120	180	240	300
x / μmol·L^{-1}	13	25	36	46	55

Que représente la grandeur $x(t)/t$? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction ? Représenter graphiquement cette grandeur en fonction de t à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse $t \in [0, 300\text{s}]$; en déduire une estimation de la valeur initiale $(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)_0$.

5. Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\mathrm{I}^-]_0$ / μmol·L^{-1}	2	2	2	6	6	8
$[\mathrm{Fe}^{3+}]_0$ / μmol·L^{-1}	2	4	8	2	4	8
$\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_0$ / μmol·L^{-1}·s^{-1}	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de a et b, supposées entières.

6. Déterminer la constante de vitesse k définie à la question **2.** ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.

7. Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration c_0, établir la relation littérale donnant $x(t)$, sous la forme :

$$\text{« expression en } (x, c_0) = \text{expression en } (k, t) \text{ ».}$$

En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction τ et la concentration c_0.

4.11 Temps de demi-réaction (d'après Mines PSI) (★★)

On étudie la cinétique à 20 °C de la réaction entre l'ion hydroxyde HO^- et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté RBr dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du 2-méthylpropan-1-ol (qui sera noté ROH) :

$$R\mathrm{Br} \quad + \quad \mathrm{HO}^- \quad = \quad R\mathrm{OH} \quad + \quad \mathrm{Br}^-.$$

Deux mécanismes limites sont proposés pour cette réaction :

S_N1 :
$R\mathrm{Br} \rightleftharpoons R^+ + \mathrm{Br}^-$ étape 1, cinétiquement déterminante, k_1, k_{-1}
$R^+ + \mathrm{HO}^- \rightarrow R\mathrm{OH}$ étape 2, k_2

La vitesse r correspondant à ce mécanisme est définie comme la vitesse d'apparition de l'alcool ROH, et suit la loi : $r = k[R\mathrm{Br}]$.

$$S_N2 : \quad R\mathrm{Br} \quad + \quad \mathrm{HO}^- \quad \rightarrow \quad R\mathrm{OH} \quad + \quad \mathrm{Br}^-$$

La vitesse r correspondant à ce mécanisme est définie comme la vitesse d'apparition de l'alcool ROH, et suit la loi : $r = k[R\mathrm{Br}][\mathrm{HO}^-]$.
Nous nous proposons dans cet exercice d'identifier le mécanisme microscopique de la réaction entre l'ion hydroxyde et le 1-bromo-2-méthylpropane grâce à l'analyse de la cinétique macroscopique de la réaction.

1. Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction $A \rightarrow B$ admettant un ordre a par rapport à A, exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la constante de réaction k et de la concentration initiale en A notée $[A]_0$, pour les ordres $a = 0$; 1 et 2.

2. Première expérience

Une première expérience a pour conditions initiales $[R\mathrm{Br}]_0 = 0{,}010\ \mathrm{mol{\cdot}dm^{-3}}$ et $[\mathrm{HO}^-]_0 = 1{,}0\ \mathrm{mol{\cdot}dm^{-3}}$. On mesure la concentration en bromoalcane RBr à l'instant t :

t / min	0	10	20	30	40
$1000 \times [R\mathrm{Br}]$ / mol·dm^{-3}	10	5,0	2,5	1,2	0,6

a. Comment s'appelle une expérience réalisée avec des concentrations initiales si différentes ? Définir alors la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction dans le cadre de cette expérience.

b. À l'aide des valeurs expérimentales, déterminer trois valeurs de $t_{1/2}$ en utilisant différentes origines. Cette réaction admet-elle un ordre ? Dans l'affirmative, quel est-il, et que vaut la constante de vitesse apparente ?

3. Seconde expérience

On recommence une expérience analogue à la précédente avec les concentrations initiales suivantes : $[R\mathrm{Br}]_0 = 0{,}010\ \mathrm{mol{\cdot}dm^{-3}}$ et $[\mathrm{HO}^-]_0 = 50{,}50\ \mathrm{mol{\cdot}dm^{-3}}$. On mesure alors l'évolution suivante des concentrations :

t / min	0	10	20	30	40
$1000 \times [R\mathrm{Br}]$ / mol·dm^{-3}	10	7,1	5,0	3,5	2,5

a. Déterminer trois nouvelles valeurs de temps de demi-réaction, et en déduire éventuellement une constante de vitesse apparente.

b. En déduire l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde, ainsi que la constante de vitesse k de la réaction. Le mécanisme de la réaction est-il $\mathrm{S_N1}$ ou $\mathrm{S_N2}$?

Corrigés

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.B ; 3.C ; 4.C ; 5.B ; 6.A ; 7.A ; 8.A ; 9.B ; 10.C.

4.1 Décomposition de l'azométhane en phase gazeuse

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif, alors :

$$-\frac{\mathrm{d}[CH_3N_2CH_3]}{\mathrm{d}t} = k[CH_3N_2CH_3]$$

dont l'intégration conduit immédiatement à la loi horaire :

$$[CH_3N_2CH_3](t) = [CH_3N_2CH_3]_0 \exp(-kt) \tag{4.6}$$

Afin de trouver la loi de vitesse en fonction de la pression, utilisons la loi des gaz parfaits :

$$p_0 = [CH_3N_2CH_3]_0 RT \quad \text{et} \quad p_A = [CH_3N_2CH_3]RT.$$

la loi horaire (4.6) se transforme donc en :

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_0}\right) = -kt.$$

Par conséquent, si le tracé de $\ln\left(\frac{p_A}{p_0}\right)$ en fonction de t est une droite, la réaction est bien d'ordre 1, et sa constante de vitesse est l'opposé du coefficient directeur de la droite. La régression linéaire est de coefficient de corrélation $R = -1$; les points sont alignés et la constante de vitesse de la réaction est :

$$\boxed{k = 3{,}58.10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}}$$

4.2 Temps de demi-réaction

1. Le tableau d'avancement de ce système d'une seule réaction est :

	N_2O_5	$=$	$2\,NO_2$	$+$	$\frac{1}{2}\,O_2$	tous gaz
$t = 0$	n_0		0		0	n_0
$\forall t > 0$	$n_0 - \xi$		2ξ		$\frac{1}{2}\xi$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$

L'état de demi-réaction est obtenu lorsque le réactif limitant, ici le pentaoxyde de diazote, voit sa quantité de matière divisée par 2, c'est-à-dire $n_0 - \xi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}n_0$, soit $\xi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}n_0$. Or la quantité de matière gazeuse est liée à la pression par la loi des gaz parfaits :

$$\begin{cases} p_0 V = n_0 RT \\ p_{\frac{1}{2}} V = \left(n_0 + \frac{3}{2}\xi_{\frac{1}{2}}\right) RT = \frac{7}{4} n_0 RT \end{cases}$$

On en déduit :

$$p_{\frac{1}{2}} = \frac{7}{4}p_0.$$

2. Démontrons, comme le suggère le tracé expérimental, que la réaction est d'ordre 1. Dans cette hypothèse,

$$-\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{\mathrm{d}t} = k[N_2O_5]$$

dont l'intégration entre les instants initial 0 et courant t conduit à $\ln\left(\frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0}\right) = -kt$. D'autre part, la pression partielle en pentaoxyde de diazote s'exprime en fonction de la concentration gazeuse : $p(N_2O_5) = [N_2O_5]RT$ et $p_0 = [N_2O_5]_0RT$. La loi horaire devient donc $\ln\big(p(N_2O_5)\big) = \ln p_0 - kt$, qui est bien la loi affine observée expérimentalement, justifiant ainsi l'ordre 1.
D'autre part, $pV = \left(n_0 + \frac{3}{2}\xi\right)RT$, on en déduit :

$$\frac{\xi}{n_0} = \frac{2}{3}(p - p_0)\frac{V}{RT} \times \frac{RT}{p_0V} = \frac{2}{3}\left(\frac{p}{p_0} - 1\right).$$

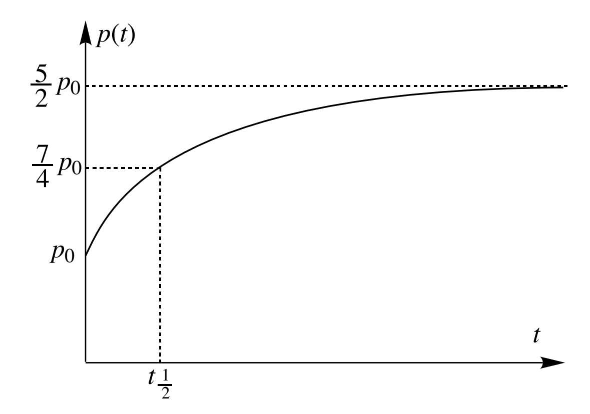
La loi horaire $\ln\left(\frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0}\right) = \ln\left(\frac{n_0 - \xi}{n_0}\right) = -kt$ s'exprime donc en fonction de la grandeur physique mesurée (la pression) par :

$$\ln\left(\frac{5}{3} - \frac{2}{3}\frac{p}{p_0}\right) = -kt$$

d'où :

$$p = p_0(\frac{5}{2} - \frac{3}{2}\mathrm{e}^{-kt}).$$

L'allure de la courbe $p = f(t)$ est donnée figure ci-dessous.



3. Pour la réaction d'ordre 1, on a :

$$k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}}.$$

Applications numériques :

$$k = \frac{\ln 2}{7{,}5} = 9{,}242.10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k' = \frac{\ln 2}{7{,}0 \times 60} = 1{,}650.10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$$

soit, en tenant compte de la précision des données :

$$k = 9{,}2.10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k' = 1{,}7.10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}.$$

4.3 Énergie d'activation

En appliquant à deux reprises la relation de ARRHÉNIUS, on a :

$$\begin{cases} k = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right) \\ k' = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT'}\right) \end{cases}$$

En prenant le logarithme du quotient de ces deux expressions, on a :

$$\ln\left(\frac{k}{k'}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

dont on extrait :

$$E_a = R\frac{TT'}{T-T'}\ln\left(\frac{k}{k'}\right)$$

soit encore avec les températures θ exprimées en °C :

$$E_a = R\frac{(\theta+273)(\theta'+273)}{\theta-\theta'}\ln\left(\frac{k}{k'}\right).$$

Applications numériques :

$$E_a = 8,31 \times \frac{(150+273)(100+273)}{150-100}\ln\left(\frac{9,242\times10^{-2}}{1,650\times10^{-3}}\right) = 105{,}6\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

soit :

$$E_a = 110\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}.$$

4.4 Utilisation du soufre radioactif comme traceur biologique

La décroissance de l'activité d'un échantillon radioactif suit une loi cinétique d'ordre un :

$$N(t) = N_o\exp(-kt) \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{\ln 2}{k}.$$

On en déduit :

$$N(t) = N_o\exp\left(-\frac{t\ln 2}{\tau}\right).$$

L'activité $A(t)$ de l'échantillon est directement liée au nombre de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon au temps t. En prenant $A(0)$, l'activité initiale de l'échantillon, on écrit :

$$A(t) = A(0)\exp\left(-\frac{t\ln 2}{\tau}\right).$$

Application numérique

Au bout de 8 h, l'activité de l'échantillon est de :

$$N(8) = 48000\times\exp\left(-\frac{8\times0,693}{2,84}\right) = 6800\ \text{désintégrations}{\cdot}\mathrm{min}^{-1}.$$

Au bout de 24 h, l'activité de l'échantillon est de :

$$N(24) = 48000 \times \exp\left(-\frac{24 \times 0,693}{2,84}\right) = 137 \text{ désintégrations}\cdot\text{min}^{-1}.$$

4.5 Radioisotope de l'argent

1. La désintégration radioactive suit une loi cinétique d'ordre un. L'équation différentielle est du type :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda N.$$

L'équation différentielle s'intègre aisément sous la forme : $N(t) = N(0)\exp(-\lambda t)$.
La durée de demi-vie correspond au temps T nécessaire pour voir la quantité d'éléments diminuée de moitié.

$$N(T) = \frac{N(0)}{2} \qquad \text{soit :} \qquad \frac{N(0)}{2} = N(0)\exp(-\lambda T).$$

Il vient alors :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}.$$

Application numérique : $\lambda = \dfrac{\ln 2}{249} = 2{,}78.10^{-3}$ jours.
2. L'activité correspond au nombre de désintégrations par seconde rapporté à une unité de masse.
m est la référence de masse, nous avons alors :

$$A(t) = -\frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{\lambda N(0)}{m}\exp(-\lambda t) \qquad \text{soit :} \qquad A(t) = A(0)\exp(-\lambda t)$$

3. Nous avons $A(t) = 5{,}00.10^{13}$ Bq·g^{-1}, par conséquent : $t = \dfrac{1}{\lambda}\ln\left(\dfrac{A(0)}{A(t)}\right)$.

Application numérique : $t = \dfrac{1}{2{,}78.10^{-3}}\ln\left(\dfrac{1{,}76.10^{14}}{5{,}00.10^{13}}\right) = 452$ jours.

4.6 Dismutation des ions hypochlorite

1. La vitesse de la réaction est définie par la vitesse de disparition des ions hypochlorite :

$$r \overset{def}{=} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClO^-}]}{\mathrm{d}t}.$$

Cette vitesse est proposée comme étant d'ordre 2. On a par conséquent l'équation différentielle :

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClO^-}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{ClO^-}]^2$$

dont la séparation des variables (t et $[\mathrm{ClO^-}]$) s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClO^-}]}{[\mathrm{ClO^-}]^2} = -k\mathrm{d}t$$

qui s'intègre très facilement par sommation :

$$\int_{c_0}^{[\mathrm{ClO^-}](t)} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{ClO^-}]'}{[\mathrm{ClO^-}]'^2} = \int_0^t -k\mathrm{d}t'$$

soit :

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-](t)} - \frac{1}{c_0} = kt$$

dont on extrait :

$$[\text{ClO}^-](t) = \frac{c_0}{1 + ktc_0}.$$

2. À $T = 343$ K À l'instant t_{30}, il reste 70 % des ions hypochlorite initialement présents dans la solution ; on a donc $[\text{ClO}^-](t_{30}) = 0,70c_0$, qui permet d'extraire :

$$t_{30} = \frac{1}{kc_0}\left(\frac{1}{0,70} - 1\right) \qquad \text{soit :} \qquad t_{30} = \frac{0,4286}{kc_0}.$$

Application numérique :

$$t_{30} = \frac{0,4286}{3,1.10^{-3} \times 0,10} = 1382 \text{ s} = \frac{1382}{60} \text{ min} = 23{,}04 \text{ min} \qquad \text{soit :} \qquad t_{30} = 23 \text{ min}.$$

3. Notons $k' = k(T')$ la constante de vitesse de la réaction à la température T'. D'après l'expression de t_{30} :

$$\frac{t'_{30}}{t_{30}} = \frac{k(T)}{k(T')} = \frac{k}{k'}.$$

Or selon la relation d'ARRHÉNIUS, $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, on a :

$$\frac{k}{k'} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right)$$

dont on extrait :

$$t'_{30} = t_{30}\exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right).$$

Application numérique :

$$t'_{30} = 1382 \times \exp\left(-\frac{47.10^3}{8,31}\left(\frac{1}{343} - \frac{1}{363}\right)\right) = 557{,}1 \text{ s}$$

$$t'_{30} = 560 \text{ s} \quad (9 \text{ min } 20 \text{ s}).$$

4.7 Décomposition du monoxyde d'azote

1. Soit r la vitesse de disparition du monoxyde d'azote et α l'ordre en monoxyde de carbone ; nous avons :

$$r = -\frac{\text{d[NO]}}{\text{d}t} = 2k[\text{NO}]^\alpha = k'.p_{\text{NO}}^\alpha$$

car à température fixée, la concentration volumique molaire est proportionnelle à la pression partielle. k est la constante de la vitesse de réaction. Pour trouver la valeur de α, traçons le logarithme de la vitesse initiale r_0 en fonction du logarithme de la pression partielle initiale en monoxyde d'azote. Nous obtenons une droite de coefficient directeur 2,01 $\approx$ 2. L'ordre en monoxyde d'azote est donc 2.

2. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{\text{d[NO]}}{\text{d}t} = -2k[\text{NO}]^2.$$

La réaction se déroule à température constante et donc :

$$p_{NO} = RT.\frac{n(NO)}{V} = RT[NO].$$

En remplaçant dans l'expression précédente et en intégrant, nous obtenons :

$$\frac{1}{p_{NO}} = \frac{2kt}{RT} + \text{cte}.$$

3. Ainsi, en traçant $\frac{R}{p_{NO}}$ en fonction de t, nous devons obtenir une droite de coefficient directeur $\frac{2k}{T}$. Nous obtenons, avec un coefficient de corrélation de 0,99999 :

$$\frac{2k}{T} = 17{,}58.10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0{,}293\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

soit, pour la constante de vitesse k : $2k = 417\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

4. Pour déterminer l'énergie d'activation, supposons que la dépendance de la constante de vitesse avec la température suive la loi d'ARRHÉNIUS :

$$k = A.\exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

Pour vérifier cette loi et déterminer l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A, traçons $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ (attention, la température doit apparaître ici *numériquement* exprimée en kelvin) : si la loi est suivie, nous obtenons une droite de coefficient directeur $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$. Après exploitation des données (les trois du tableau de l'énoncé et celle obtenue à la question précédente), nous obtenons, avec un coefficient de corrélation de 0,99966 :

$$\ln(A) = 27,14 \qquad \text{et} \qquad -\frac{E_a}{R} = -31000$$

donc :

$$A = 6{,}14.10^{11}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad E_a = 258\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Remarquons que le facteur préexponentiel dépend de l'unité choisie pour exprimer k tandis que l'énergie d'activation n'en dépend pas.

4.8 Suivi d'une isomérisation par spectrophotométrie

1. Loi horaire

Si la cinétique est d'ordre 1, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{\mathrm{d}[cis]}{\mathrm{d}t} = k[cis]$$

où k est la constante de vitesse de la réaction. Par une intégration directe entre l'instant courant t et l'instant initial pour lequel on pose $[cis](0) = [cis]_0$, on a :

$$\ln\left(\frac{[cis]}{[cis]_0}\right) = -kt.$$

2. Relation avec l'absorbance

L'additivité de la loi de BEER-LAMBERT permet d'écrire :

$$A = (\varepsilon_{cis}[cis] + \varepsilon_{trans}[trans])\ell$$

$$A_\infty = \varepsilon_{trans}[trans]_\infty \ell$$

car au bout d'un temps infini, on a supposé qu'il ne restait plus de complexe *cis* (réaction totale).
3. Absorbance en fonction du temps
La loi de conservation de la matière permet d'écrire :

$$[trans] = [cis]_0 - [cis] = [trans]_\infty - [cis]$$

d'où :

$$A = ((\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans})[cis] + \varepsilon_{trans}[trans]_\infty)\ell$$

soit encore :

$$A = (\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans})[cis]\ell + A_\infty$$

in fine

$$\ln[cis] = \ln(A - A_\infty) - \ln((\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans})\ell).$$

On reporte cette expression dans la loi horaire trouvée précédemment :

$$\ln(A - A_\infty) - \ln((\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans})\ell) - \ln[cis]_0 = -kt.$$

On trouve ainsi :

$$\ln(A - A_\infty) = -kt + \text{Cte}.$$

4. Ordre et calcul de la constante de vitesse
Le tracé de $\ln(A - A_\infty)$ en fonction du temps t donne avec un assez bon coefficient de corrélation ($R = 0,993$), une droite de coefficient directeur $p = -1{,}65.10^{-4}$ s^{-1} soit une constante de vitesse :

$$k = 1{,}65.10^{-4}\ \text{s}^{-1}.$$

4.9 Réaction entre le dioxygène et l'ion ferreux Fe^{2+}

1. Toutes les expériences sont conduites à pH fixé : la concentration en ions hydroxyde est constante et la vitesse s'écrit donc :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Fe}^{2+}]}{\mathrm{d}t} = k'[\mathrm{Fe}^{2+}]^\alpha \qquad \text{avec} \quad k' = k[\mathrm{HO}^-]^\beta.$$

En supposant $\alpha = 1$, l'intégration de l'équation différentielle donne :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Fe}^{2+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]} = -k\mathrm{d}t \qquad \text{soit} \quad \ln\frac{[\mathrm{Fe}^{2+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]_0} = y = -kt.$$

L'exploitation des résultats expérimentaux confirme cette dépendance : l'ordre α est bien égal à 1.
2. La constante k' est liée à la fois au paramètre δ (d'origine expérimentale) et d'autre part à la valeur de k et du pH du milieu réactionnel selon :

$$k' = 10^{-\delta} = k[\mathrm{HO}^-]^\beta = k\left(\frac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]}\right)^\beta$$

soit en passant aux logarithmes décimaux :

$$\log k' = -\delta = \log\left(kK_e^{\beta}\right) + \beta \text{pH}$$

où $K_e = 10^{-14}$ est le produit ionique d'autoprotolyse du solvant eau. Le tracé de $-\delta$ en fonction du pH donne une droite de coefficient directeur 2 et d'ordonnée à l'origine -15
3. L'ordonnée à l'origine est égale à $\log\left(kK_e^2\right)$. Donc, en tenant compte de $K_e = 10^{-14}$, nous obtenons :

$$k = 10^{13}\ \text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^{2}\cdot\text{min}^{-1}.$$

4. Dans les solutions de pH fixé, la réaction est d'ordre 1 et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est lié à la constante k' par la relation :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \ln 2 \cdot 10^{\delta} = \ln 2 \cdot 10^{15-2\text{pH}}.$$

Ce qui donne *numériquement* :
- à pH=6, $t_{1/2}$=693 min=11,5 heures ;
- à pH=4, $t_{1/2}$=13,2 ans.

Ce qui montre l'intérêt de se placer en milieu acide pour éviter l'oxydation des solutions ferriques par le dioxygène de l'air.
5. Pour évaluer l'influence de la pression partielle en dioxygène, on peut faire barboter du dioxygène pur dans la solution, ce qui fixe la pression en dioxygène à 1 bar, au lieu des 0,2 bar obtenus quand l'air barbote dans la solution.

4.10 Étude d'une oxydation

1. La réaction d'oxydation étudiée est :

$$Fe^{3+} \quad + \quad I^- \quad = \quad Fe^{2+} \quad + \quad \frac{1}{2}\,I_2.$$

La vitesse v de la réaction est liée à la grandeur x par la relation :

$$v = -\frac{\text{d}(c_o - x)}{\text{d}t} = \frac{\text{d}x}{\text{d}t}.$$

2. La vitesse de la réaction est liée aux concentrations des réactifs par la loi :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{I}^-]^b$$

L'unité usuelle de la constante de vitesse est alors le ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{\text{a+b}-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
3. La dilution permet de ralentir considérablement la vitesse de réaction et donc de bloquer le système dans l'état où il se trouve au moment de la dilution. Cela permet de prendre tout le temps nécessaire au dosage.
4. La grandeur $x(t)/t$ est une approximation de la vitesse de réaction (approximation de la tangente, soit la vitesse, par la sécante). Cette grandeur diminue avec t car la vitesse décroît avec t, c'est-à-dire avec la diminution des concentrations des réactifs (sauf dans le cas très rare des réactions d'ordre zéro). Le tracé de $x(t)/t$ en fonction de t donne une droite (coefficient de corrélation 0,99972) d'ordonnée à l'origine $2{,}25.10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui est l'estimation de la vitesse initiale.
5. Les trois premières expériences sont conduites à concentration constante en ions iodure. On constate que la multiplication par deux de la concentration initiale en ion ferrique se traduit par une multiplication par deux de la vitesse initiale : on en déduit que l'ordre en ion ferrique est égal à 1 ($a = 1$).

Pour déterminer l'ordre b, on compare la vitesse initiale de l'expérience 1 et de l'expérience 4 : la concentration en ions iodure est multipliée par trois et la concentration initiale en ions ferrique est identique dans les deux expériences. La vitesse passe de 5,7 à 52 μmol·L^{-1}·s^{-1}, et est donc multipliée par $9,12 \simeq 9 = 3^2$. Ceci montre que l'ordre en ions iodure est deux : $b = 2$. Ceci est confirmé par l'expérience 6 : la multiplication par 4 des deux concentrations initiales se traduit par la multiplication par $354/5,7 = 62 \simeq 64 = 4^3$: ce qui est bien compatible avec l'ordre 1 en ion ferrique et l'ordre 2 en ions iodure.

6. Une méthode possible est le calcul systématique de : $\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_0 \cdot \dfrac{1}{[\mathrm{I}^-]_0^2[\mathrm{Fe}^{3+}]_0}$, ce qui donne une estimation de la constante k ; on prend ensuite la valeur moyenne des estimations :

Expérience	1	2	3	4	5	6
$10^{-5}k$ / mol^{-2}·L^2·s^{-1}	7,12	6,94	7,03	7,22	6,87	6,91

Ainsi :

$$k^* = 7{,}0.10^{11}\ \mathrm{mol^{-2}{\cdot}L^2{\cdot}s^{-1}}.$$

7. La loi de vitesse s'exprime en fonction de la concentration initiale c_o et du paramètre x selon :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(c_o - x)(c_o - x)^2 \qquad \text{soit} \qquad \frac{\mathrm{d}x}{(c_o - x)^3} = -k\mathrm{d}t$$

ce qui donne par intégration :

$$\frac{1}{(c_o - x)^2} = 2kt + \frac{1}{c_o^2}.$$

Le temps de demi-réaction τ correspond à $x(\tau) = c_o/2$ et donc :

$$\frac{4}{c_o^2} = 2k\tau + \frac{1}{c_o^2} \qquad \text{soit :} \qquad \tau = \frac{3}{2kc_o^2}.$$

4.11 Temps de demi-réaction

1. Cas de l'ordre 0 : par définition de la vitesse, on a $-r = \dfrac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$, et si la vitesse est d'ordre 0 par rapport au réactif, on a $r = k$. On a donc l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k$$

dont l'intégration, après avoir tenu compte des conditions initiales, conduit immédiatement à :

$$[A](t) = -kt + [A]_0$$

Le temps de demi-réaction, temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé, est défini par $[A](t_{1/2}) = \dfrac{[A]_0}{2}$. En reportant cette valeur dans la loi horaire, on a :

$$[A](t_{1/2}) = -kt_{1/2} + [A]_0 = \frac{[A]_0}{2}$$

dont on extrait :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}.$$

En adoptant la même méthode pour les ordres 1 et 2, on établit les résultats regroupés dans le tableau suivant :

Ordre	0	1	2
Définition de r	$-r = \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$	$-r = \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$	$-r = \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$
Loi horaire	$[A](t) = -kt + [A]_0$	$[A](t) = [A]_0 \exp(-kt)$	$\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

On constate que seule la réaction d'ordre 1 admet un temps de demi-réaction qui est indépendant de la concentration initiale.

2. Première expérience

a. Temps de demi-réaction

Une telle expérience est dite en dégénérescence de l'ordre. Si la loi de vitesse admet un ordre, alors on a $r = k[R\text{Br}]^a[\text{HO}^-]^b$. Dans le cas d'une concentration très grande en ions hydroxyde par rapport au bromoalcane, on a $[\text{HO}^-](t) \approx Cte = [\text{HO}^-]_0$ ceci quel que soit le temps t. L'ordre de la réaction est dégénéré : $r \approx k[R\text{Br}]^a[\text{HO}^-]_0^b \approx k_{app}[R\text{Br}]^a$ avec :

$$k_{app} = k[\text{HO}^-]_0^b.$$

b. Constante apparente de vitesse

On constate, par analyse des valeurs expérimentales, que pour passer de la concentration 10 à $10/2 = 5,0$ il faut $10 - 0 = 10$ minutes.

Pour passer de la concentration 5 à $5/2 = 2,5$ il faut $20 - 10 = 10$ minutes.

Enfin, pour passer de la concentration 1,2 à $1,2/2 = 0,6$ il faut $40 - 30 = 10$ min. Le temps de demi-réaction étant indépendant de la concentration, on en déduit que la réaction est d'ordre $a = 1$ par rapport au bromoalcane RBr. On a $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ d'où :

$$k_{app1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Application numérique : $k_{app1} = \frac{\ln 2}{10} = 6,931 \times 10^{-2}$ soit : $k_{app1} = 6{,}9.10^{-2}$ min^{-1}

3. Seconde expérience

a. Temps de demi-réaction

L'expérience est à nouveau en dégénérescence de l'ordre, mais avec une concentration différente en ions hydroxyde. Une analyse tout à fait similaire à la question précédente conduit au temps de demi-réaction de 20 minutes, et donc à une constante apparente de vitesse $k_{app2} = \frac{\ln 2}{20} = 3,466 \times 10^{-2}$ soit :

$$k_{app2} = 3{,}5.10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

b. Mécanisme

On a :

$$\frac{k_{app1}}{k_{app2}} = \frac{k[\text{HO}^-]_{01}^b}{k[\text{HO}^-]_{02}^b}$$

d'où :

$$b = \frac{\ln\left(\dfrac{k_{app1}}{k_{app2}}\right)}{\ln\left(\dfrac{[\mathrm{HO}^-]_{01}}{[\mathrm{HO}^-]_{02}}\right)}.$$

Application numérique :

$$b = \frac{\ln\left(\dfrac{6,931\times10^{-2}}{3,466\times10^{-2}}\right)}{\ln\left(\dfrac{1,0}{0,50}\right)} = 0,9998.$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde. La réaction a lieu suivant un mécanisme S_N2.

Forces intermoléculaires

5

Les **liaisons physiques** résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la **liaison hydrogène**. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un exemple particulièrement riche dans le cas de l'étude de l'eau.

1 Existence de forces intermoléculaires

1.1 Nécessaire modélisation des systèmes étudiés

L'objectif que nous nous fixons est l'étude de l'interaction qui existe entre deux édifices particuliers (atome, molécule, ion). Ces édifices sont constitués par des particules chargées (protons, électrons) de signe opposé (respectivement positif et négatif). Il existe des interactions entre charges :

- lorsque deux charges de signe opposé se rapprochent il y a stabilisation ;
- lorsque deux charges de même signe se rapprochent il y a déstabilisation.

L'application de cette étude à deux édifices quelconques est un travail d'une **extrême complexité** car les charges sont multiples (la totalité des électrons et des protons des deux édifices) et de position dépendant du temps (les électrons dans un édifice, les deux édifices l'un par rapport à l'autre). Cette complexité ne doit pas conduire à renoncer mais à **modéliser le problème** pour le **simplifier**. Dans une approche simplifiée, on décrit les interactions entre édifices en prenant en compte :

- seulement leur charge si celle-ci est non nulle : les ions sont décrits comme des sphères uniformément chargées de rayon r_i et et charge $z_i e$;
- dans le cas de molécules (neutres), la distribution de charge considérée correspond à la situation de la molécule isolée (qui ne subit pas de champ électrique, notamment celui créé par les ions voisins ou les molécules voisines.

Nous avons vu dans l'étude des molécules que dès que le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont pas confondus, on attribue à la molécule une grandeur vectorielle $\overrightarrow{\mu}$ (ou $\overrightarrow{p}$) appelée **moment dipolaire** qui est la description la plus grossière de cette répartition de charge. Dans le cas de molécules (neutres) ne possédant

pas de moment dipolaire permanent (c'est par exemple le cas des molécules possédant un centre de symétrie), l'existence d'un champ électrique $\overrightarrow{E}$ (dû par exemple à l'existence de molécules voisines) fait apparaître une dissymétrie de charge et donc un moment dipolaire.



Notons que ce phénomène existe aussi pour une molécule qui possède déjà un moment dipolaire permanent auquel il se superpose.

On parle alors de **moment dipolaire induit**, ce point sera développé plus loin. Il nous reste à savoir où se trouvent les deux édifices qui nous préoccupent : dans le vide ou dans un solvant. Dans un solvant la situation est très complexe car il faudrait prendre en compte toutes les contributions dues aux charges des molécules de solvant qui s'intercalent entre les deux édifices en interaction. Ceci étant évidemment trop compliqué, nous verrons que l'on peut prendre en compte le rôle des molécules de solvant par une grandeur sans dimension propre au solvant, notée ε_r et appelée **permittivité relative** ou **constante diélectrique**.

1.2 Interactions engageant un ion

Nous nous limitons dans ce paragraphe à l'interaction exercée entre un édifice chargé (ion) et un autre ion ou une molécule possédant un moment dipolaire permanent (voir chapitre 3, *Modèle de* LEWIS *des molécules et des ions*). En adoptant la modélisation proposée au paragraphe précédent, l'énergie d'interaction **dans le vide** entre deux ions de charge z_1e et z_2e (z_1 et z_2 de signe quelconque) situés à une distance r s'écrit :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

avec $e = 1{,}602.10^{-19}$ C et $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$ $C^2{\cdot}J^{-1}{\cdot}m^{-1}$. La constante ε_0 est appelée **permittivité du vide**. Dans un milieu homogène autre que le vide (par exemple un solvant) et dans le cadre de la modélisation proposée, cette énergie prend la forme :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}$$

dans laquelle ε_r désigne la **permittivité relative** du milieu (ou **constante diélectrique**). Il s'agit d'une grandeur sans dimension, constante pour un milieu homogène donné et qui modélise l'effet du milieu sur l'interaction étudiée.



Dans le cas de deux ions de même signe ($z_1 z_2 > 0$), l'énergie d'interaction $U(r)$ est positive, tandis que dans le cas de deux ions de signe opposé ($z_1 z_2 < 0$), l'énergie d'interaction $U(r)$ est négative. Cette valeur négative précise que le système en interaction à la distance r est plus stable que deux ions largement séparés. La stabilisation est d'autant plus efficace que la distance r diminue : l'interaction est **attractive**.

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U pour deux ions isolés Li^+ et F^- mis au contact dans le vide. La somme des rayons ioniques est égale à $r = 0{,}210$ nm, en prenant les valeurs de e et de ε_0 ci-dessus, nous calculons $U = -10{,}9.10^{-19}$ J, ou encore en multipliant par la constante d'AVOGADRO ($\mathcal{N}_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}) $U = -656$ kJ·mol^{-1}.

1.3 Interactions entre un ion et un dipole mobile

L'existence du moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$ pour certaines molécules a été mis en évidence au chapitre 3 (*Modèle de* LEWIS *des molécules et des ions*). Une interaction électrostatique attractive est possible entre un ion de charge ze et une molécule polaire de moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$. Dans le cas où la molécule polaire n'est pas fixe mais reste en état de rotation thermique naturelle à la température T (l'énergie thermique suffit à faire tourner la molécule polaire autour de son centre d'inertie), l'énergie d'interaction prend **dans le vide** et dans le cadre de la modélisation proposée la forme :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\,\mu^2}{6\,(4\pi\varepsilon_0)^2\,kTr^4}$$

avec r la distance entre l'ion de charge ze et le centre d'inertie de la molécule polaire. La grandeur k désigne la constante de BOLTZMANN, $k = 1{,}38.10^{-23}$ J·K^{-1}. Le signe négatif de cette énergie d'interaction signifie que l'interaction est bien de nature **attractive**. Elle est d'autant plus forte que l'ion est chargé, que la molécule est polaire et que la température est basse. Dans un milieu de constante diélectrique ε_r, l'énergie d'interaction prend la forme :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\,\mu^2}{6\,(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2\,kTr^4}.$$

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U entre un ion Li^+ et une molécule d'eau (de moment dipolaire $\mu = 1{,}85$ D, avec 1 D $= 3{,}33.10^{-30}$ C·m) espacés de 0,300 nm à $T = 300$ K. Nous obtenons $U = -235$ kJ·mol^{-1}. Cette énergie suffit à orienter et à lier les molécules d'eau au cation. C'est ce processus qui est en œuvre dans la **solvatation des ions**, phénomène qui sera revu ultérieurement.

1.4 Interactions entre molécules polaires

L'interaction entre deux molécules polaires (deux dipôles permanents) est une interaction attractive appelée interaction de VAN DER WAALS de type KEESOM. L'expression de l'énergie d'interaction correspondante **dans le vide** s'écrit dans le cadre de la modélisation proposée :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3\,(4\pi\varepsilon_0)^2\,kTr^6}$$

avec μ_1 et μ_2 les moments dipolaires en interaction, T la température, k la constante de BOLTZMANN et r la distance entre les centres d'inertie des molécules polaires.

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U pour deux molécules de moment dipolaire égal à 1 D, à 25 °C (298 K) et pour une distance r égale à 0,3 nm. Le calcul fournit $U = -0{,}7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est à retenir. L'interaction est d'autant plus forte que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse. Cette énergie est très inférieure aux énergies mises en jeu dans l'établissement ou la rupture de liaisons chimiques.

1.5 Interactions entre molécules polaires et non polaires

Beaucoup de molécules comme le dioxygène ou le diazote, bien que non polaires, sont légèrement solubles dans des solvants polaires comme l'eau. Devant ces faits, nous devons admettre qu'il existe des interactions entre molécules polaires et non polaires.

Moment dipolaire induit, polarisabilité

Les molécules polaires peuvent provoquer l'apparition d'un moment dipolaire au sein d'une molécule naturellement apolaire (qui ne possède pas de moment dipolaire permanent). On parle d'apparition d'un **moment dipolaire induit** $\overrightarrow{\mu^*}$. Ce moment dipolaire $\overrightarrow{\mu^*}$ est temporaire, et résulte de l'influence du champ électrique $\overrightarrow{E}$ engendré par la molécule polaire voisine. L'exemple suivant (voir figure 5.1) montre comment le champ électrique $\overrightarrow{E}$ créé par une molécule d'eau perturbe la distribution électronique de la molécule de dioxygène et provoque l'apparition d'un moment dipolaire temporaire $\overrightarrow{\mu^*}$ pour le dioxygène.

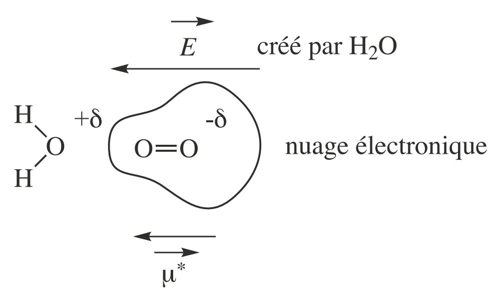


FIGURE 5.1 – Apparition d'un moment dipolaire induit

La molécule apolaire qui voit sa distribution électronique perturbée est dite **polarisable**. On appelle **polarisation de la molécule** de dioxygène le processus d'induction du dipôle induit $\overrightarrow{\mu^*}$. Dans le modèle simple présenté, le vecteur moment dipolaire induit $\overrightarrow{\mu^*}$ est colinéaire au vecteur champ électrique $\overrightarrow{E}$ (et de même sens). Ainsi :

$$\overrightarrow{\mu^*} = \alpha \overrightarrow{E}$$

avec $\alpha > 0$.

Définition

La constante α pour une molécule donnée est appelée **polarisabilité** de la molécule.

Plus la polarisabilité α est grande, plus la perturbation causée par le champ électrique est grande. Généralement on note que les molécules possédant de **volumineux atomes** sont **fortement polarisables**. En effet, les électrons fortement éloignés des noyaux sont peu retenus à cause d'une moindre attraction nucléaire. On observe ainsi chez les dihalogènes une polarisabilité croissante lorsqu'on examine successivement Cl_2, Br_2 et I_2. La polarisabilité est homogène à un moment dipolaire divisé par un champ électrique. Elle s'exprime en $C{\cdot}V^{-1}{\cdot}m^2$. Cette unité se révélant peu commode, on convertit souvent la polarisabilité α en **volume de polarisabilité** α' défini par :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}.$$

Le **volume de polarisabilité** a la dimension d'un volume et est du même ordre de grandeur que le volume de la molécule. À titre d'exemple, α' =0,819.10^{-30} m^3 pour le dihydrogène et $\alpha' = 10{,}5.10^{-30}$ m^3 pour le tétrachlorométhane CCl_4.

Interaction de DEBYE

Il existe une **interaction attractive** entre un édifice porteur d'un moment dipolaire permanent et un édifice porteur d'un moment dipolaire induit. L'interaction attractive est appelée interaction de VAN DER WAALS de type DEBYE. L'expression de l'énergie d'interaction **dans le vide** s'écrit :

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2\, r^6}$$

avec μ la valeur du moment dipolaire inducteur (moment dipolaire permanent), α la polarisabilité de l'édifice porteur du moment dipolaire induit et r la distance entre les centres d'intertie des deux édifices. Le signe négatif de cette énergie d'interaction montre bien le caractère attracteur de l'interaction. Dans le cas d'une molécule polaire pour laquelle μ =1 D (comme HCl) à proximité d'une molécule de volume de polarisabilité $\alpha' = 10^{-29}$ m^3, pour une séparation de 0,3 nm, nous calculons $U = -0{,}8$ kJ·mol^{-1}.



Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques kJ·mol^{-1}) est à retenir. L'interaction est d'autant plus forte que le moment dipolaire permanent et la polarisabilité de la molécule apolaire sont élevés. Cette énergie est une nouvelle fois très inférieure aux énergies mises en jeu dans l'établissement ou la rupture de liaisons chimiques.

1.6 Interaction de dispersion

Dans les conditions ambiantes ($T = 298$ K et $p = 1$ bar) le diiode I_2 est solide, le dibrome Br_2 est liquide, le dichlore Cl_2 et le difluor F_2 sont gazeux. Il est possible de liquéfier du dioxygène gazeux ou encore de l'hélium gazeux. L'existence de ces états condensés montre la présence d'interactions attractives entre molécules apolaires. Pour comprendre l'origine de cette interaction, il faut admettre que les électrons d'une molécule sont en perpétuel mouvement : il existe une fluctuation des positions instantanées des électrons. Pour une molécule apolaire, à un instant précis les électrons ne sont pas répartis uniformément et il existe une **dipôle instantané** (et un vecteur moment dipolaire instantané). Le dipôle instantané est en mesure d'induire l'apparition d'un moment dipolaire induit à son voisinage. L'attaction moyenne entre deux dipôles instantanés n'est pas nulle, on parle d'**interaction de dispersion**, ou encore d'interaction de VAN DER WAALS de type LONDON. L'expression de l'énergie d'interaction s'écrit :

$$U(r) = -\frac{2}{3}\alpha_1'\alpha_2'\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}\frac{1}{r^6}$$

avec α_i' le volume de polarisabilité de la molécule i, I_i l'énergie d'ionisation de la molécule i et r la distance entre les centres d'intertie des deux molécules. Le signe négatif de cette énergie d'interaction signifie que l'interaction est attractive. Dans le cas de deux molécules de méthane séparées de 0,3 nm on estime que l'énergie U est de l'ordre de -5 kJ·mol^{-1}.

Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques kJ·mol^{-1}) est à retenir.

1.7 Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion

Importance relative des interactions de VAN DER WAALS

Considérons le cas de molécules en interaction. L'ensemble des interactions dont l'énergie s'exprime sous la forme d'une fonction de $1/r^6$ constitue les interactions de VAN DER WAALS. L'énergie d'**interaction totale attractive** est la somme de trois contributions :

$$U(r) = -\frac{C_{\text{KEESOM}}}{r^6} - \frac{C_{\text{DEBYE}}}{r^6} - \frac{C_{\text{LONDON}}}{r^6} = -\frac{C}{r^6}.$$

Le terme généralement prédominant est le terme d'interaction de LONDON, qui se développe même dans le cas de l'interaction entre molécules polaires. Les contributions relatives des trois termes sont calculées pour une mole de paires de molécules à 298 K et données dans le tableau 5.1 :

	% KEESOM	% DEBYE	% LONDON
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
HI	0,1	0,5	99,4
NH_3	34	9	57
H_2O	69	7	24

TABLE 5.1 – Contributions relatives des interactions de VAN DER WAALS


Ces données permettent un commentaire dans le cas de la molécule d'eau que l'on compare à la molécule d'ammoniac. L'eau est une petite molécule peu polarisable et possédant un fort moment dipolaire permanent, ce qui explique l'importance ces interactions de type KEESOM. Il est aussi possible de comparer le cas des molécules HCl et HI : l'atome d'iode est plus polarisable que l'atome de chlore (plus volumineux), d'où l'importance relative plus grande des interactions de type LONDON.

Répulsion

Les interactions de VAN DER WAALS ont tendance à rapprocher les molécules. Lorsque les molécules se rapprochent démesurément, les répulsions entre électrons et entre noyaux commencent à l'emporter sur les interactions attractives. Dans bien des cas on peut utiliser un modèle satisfaisant pour estimer l'évolution des interactions répulsives intenses à courte distance. Le potentiel de type LENNARD-JONES estime le terme répulsif sous la forme :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

avec A grandeur constante positive pour une couple de molécules en interaction donné. L'énergie globale d'interaction s'écrit alors :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}.$$

L'allure des différentes fonctions énergétiques est donnée à la figure 5.2. Il apparaît un minimum de la fonction énergie U, rencontré lorsque :

$$r = r_{\text{eq}} = \left(\frac{2A}{C}\right)^{1/6}.$$

Cette distance r_{eq} désigne la **distance d'équilibre** à laquelle les deux molécules en interaction vont se positionner. On définit les rayons (dits de VAN DER WAALS) des deux molécules en admettant que deux molécules distantes de r_{eq} sont au contact et que la somme des rayons est alors égale à la valeur r_{eq}.

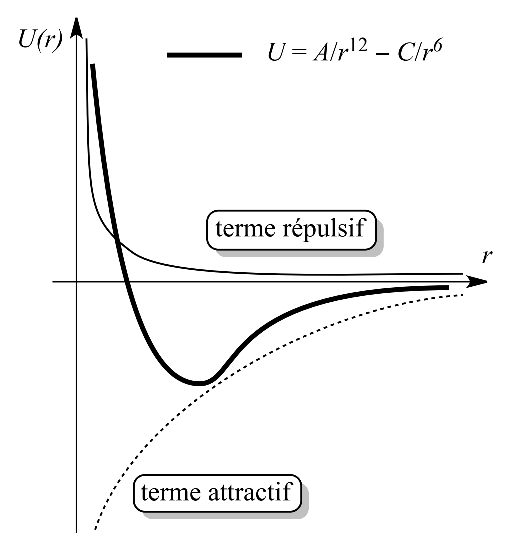


FIGURE 5.2 – Énergie d'interaction entre deux molécules en fonction de la distance

1.8 Existence de la liaison hydrogène

Il existe des molécules pour lesquelles la description par la seule donnée du moment dipolaire ne permet pas de rendre compte de la force des interactions. On observe que ces écarts à la description de VAN DER WAALS sont rencontrés lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un atome très électronégatif (par exemple H-O*R*, H-*X* avec *X* atome halogène ou encore H-NR_2). Ainsi, les points d'ébullition très élevés de l'ammoniac NH_3, de l'eau H_2O ou du fluorure d'hydrogène HF dénotent l'existence de forces intermoléculaires particulièrement grandes. La présence de la **liaison hydrogène** explique ce comportement (voir figure 5.3).

Définition

On appelle liaison hydrogène (ou liaison H) l'interaction attractive qui se développe entre les espèces *A*-H et *B*, où *A* et *B* sont des éléments fortement électronégatifs et où *B* possède un doublet d'électrons non liants.

$$\overset{}{A}-\overset{+\delta}{H}\cdots\cdots\,|\,B$$

⇧

liaison hydrogène

FIGURE 5.3 – Établissement d'une liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène sont de nature très particulière, elles impliquent **spécifiquement** les atomes H dont la petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre

ces atomes. L'atome H reste lié de façon covalente à A, l'angle $\widehat{AHB}$ reste voisin de 180° (la liaison est dite **dirigée**). **L'énergie** des liaisons hydrogène est de l'ordre de 10 à 40 $kJ\cdot mol^{-1}$. Une liaison hydrogène ne peut pas être décrite correctement par un modèle électrostatique pur, elle est en partie descriptible par les mêmes outils et les mêmes concepts que ceux utilisés pour décrire la liaison covalente.



L'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction est à retenir. Les liaisons hydrogène sont plus intenses que les interactions de VAN DER WAALS (1 à 5 $kJ\cdot mol^{-1}$), mais nettement moins intenses que les liaisons covalentes (entre 200 et 800 $kJ\cdot mol^{-1}$).

Traditionnellement la liaison hydrogène est **limitée** aux cas où A, B sont des atomes d'azote N, d'oxygène O ou de fluor F. Si l'atome B est anionique (ions chlorure Cl^- par exemple), la liaison hydrogène peut se développer dans le cas d'autres atomes que N, O ou F. Notons que l'établissement d'une liaison hydrogène est un **phénomène favorable et stabilisateur**.

1.9 Effets des différentes interactions intermoléculaires

L'existence d'interactions de VAN DER WAALS ou de liaisons hydrogène expliquent de nombreux phénomènes physiques, dont nous donnons ici quelques exemples. Leur intervention dans le cadre de la solvatation ou de la miscibilité ou non miscibilité entre deux solvants sera étudiée plus loin.

Température de fusion ou d'ébullition des corps purs

Nous donnons dans le tableau 5.2 les températures de fusion et d'ébullition des gaz rares :

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
T_{fus} / K	3	24	84	117	161
T_{vap} / K	4	27	87	120	165

TABLE 5.2 – Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares

Il est possible d'interpréter simplement l'évolution de ces températures de fusion en constatant que le volume des atomes augmente dans la série Ne-Ar-Kr-Xe. L'augmentation de volume se traduit par une **augmentation de polarisabilité** α et par l'augmentation des interactions attractives de VAN DER WAALS (type LONDON). Les atomes sont de plus en plus liés les uns aux autres dans les phases condensées lorsqu'on étudie la série Ne-Ar-Kr-Xe.
Il est ainsi nécessaire d'apporter de plus en plus d'énergie (augmentation de la température) si on souhaite réaliser un changement d'état. Nous pouvons étudier les températures d'ébullition de plusieurs composés (voir tableau 5.3). L'évolution globale de ces grandeurs physiques est représentée figure 5.4 page 256.

L'évolution globale (sauf cas de l'eau, de l'ammoniac et du fluorure d'hydrogène) est une augmentation de la température d'ébullition avec la taille des molécules. Ce résultat est une nouvelle fois à corréler à l'**augmentation de polarisabilité** α et par l'augmentation des interactions attractives de VAN DER WAALS (notamment de type LONDON). Les molécules étant de plus en plus liées les unes aux autres, la température de changement d'état augmente.

Corps pur	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
θ_{vap} / °C	$-33,5$	$-87,8$	$-62,5$	$-17,0$

Corps pur	HF	HCl	HBr	HI
θ_{vap} / °C	$19,5$	$-85,1$	$-66,8$	$-35,4$

Corps pur	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
θ_{vap} / °C	$-161,6$	$-111,4$	$-88,5$	$-52,0$

Corps pur	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
θ_{vap} / °C	$100,0$	$-60,2$	$-41,4$	$-2,2$

TABLE 5.3 – Températures d'ébullition des corps purs

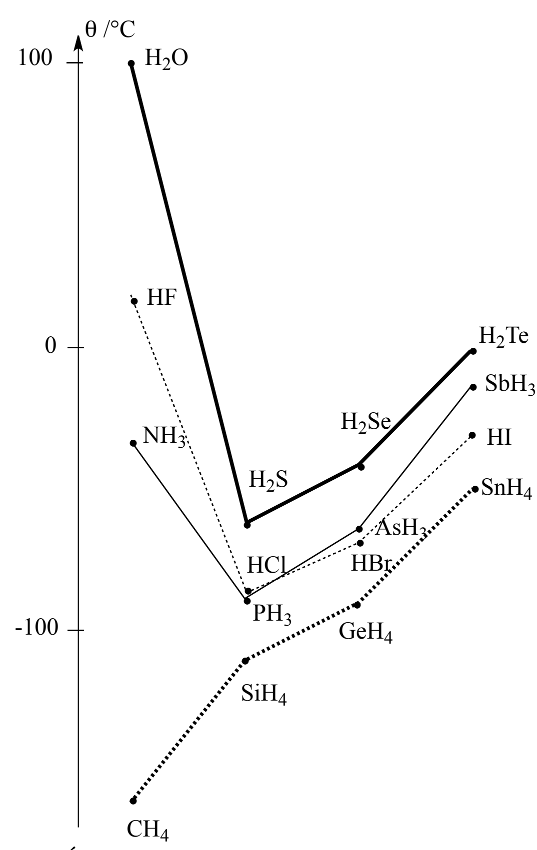


FIGURE 5.4 – Évolution des températures d'ébullition des corps purs

Le cas de l'eau, de l'ammoniac et du fluorure d'hydrogène retiennent l'attention tant leur comportement déroge à l'évolution des autres températures d'ébullition. Ces molécules ont une température d'ébullition **considérablement plus élevée** que celle que l'on estime en ne considérant que des interactions attractives de type VAN DER WAALS. Ces molécules bénéficient d'importantes interactions attractives de type **liaison hydrogène**.

Température de fusion ou d'ébullition et liaisons hydrogène intramoléculaires

La liaison hydrogène peut s'établir au sein d'une seule et même molécule. On parle alors de **liaison hydrogène intra-moléculaire**. Lorsque le phénomène est possible, il est privilégié par rapport à l'établissement de liaisons hydrogène avec une molécule voisine (**liaison hydrogène inter-moléculaire**). Une liaison hydrogène inter-moléculaire assure une interaction attractive efficace entre molécules et explique une température de changement d'état élevée. Une liaison hydrogène intra-moléculaire peut se former au détriment des liaisons inter-moléculaires, ce qui peut avoir des conséquences sur les températures de changement d'état (on empêche alors des interactions qui feraient croître la cohésion). Considérons à titre d'exemples les cas des acides maléique et fumarique (voir figure 5.5), de température de fusion respectivement égale à $\theta_{\text{fus}} = 130$ °C et $\theta_{\text{fus}} = 226$ °C.

liaison hydrogène
OH O
O OH
HOOC COOH
acide maléique
COOH
HOOC
acide fumarique

FIGURE 5.5 – Acide maléique et acide fumarique, ; liaison hydrogène intra-moléculaire

L'acide maléique établit des liaisons hydrogène intra-moléculaires tandis que l'acide fumarique établit des liaisons hydrogène inter-moléculaires qui assurent une meilleure cohésion à la phase (température de fusion plus élevée). Le même phénomène est observé dans le cas présenté à la figure 5.6, avec les molécules *A* et *B* de température de fusion respectivement égale à $\theta_{\text{fus}} = 156$ °C et $\theta_{\text{fus}} = 95$ °C.

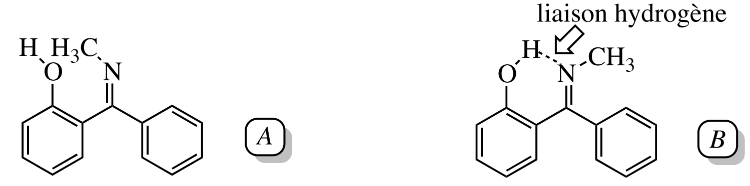


FIGURE 5.6 – Molécules *A* et *B*, existence d'une liaison hydrogène intra-moléculaire

Propriétés de l'eau

La structure de la glace (eau solide) s'explique en considérant que chaque atome d'hydrogène H d'une molécule d'eau peut **donner une liaison hydrogène** avec le doublet non liant situé sur un atome d'oxygène O d'une molécule voisine, et en considérant parallèlement que

chaque atome d'oxygène O d'une molécule d'eau peut **recevoir deux liaisons hydrogène** par ses deux doublets libres (voir figure 5.7). On observe alors un **arrangement tétraédrique** des atomes d'hydrogène H autour de l'atome d'oxygène O, comprenant deux liaisons covalentes O-H (longueur égale à 101 pm) et deux liaisons hydrogène (longueur égale à 175 pm).

liaison hydrogène

FIGURE 5.7 – Liaisons hydrogène engageant les molécules d'eau

Cet assemblage confère à la glace une forme ouverte qui doit sa stabilité à l'existence de liaisons hydrogène. La grande proportion d'espaces vides a pour conséquence une faible masse volumique, inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui est un comportement assez exceptionnel (en général un liquide possède une masse volumique plus faible que celle du solide correspondant). Ainsi, **la glace flotte sur l'eau**. En élevant la température de la glace à 0 °C, la glace fond, la masse volumique ρ augmente brutalement. En augmentant encore la température, la masse volumique ρ poursuit son augmentation (alors que la plupart des liquides ont une masse volumique qui diminue quand la température augmente). Cette observation est expliquée par la présence possible d'**agrégats moléculaires** pour une température légèrement supérieure à 0 °C. Ces agrégats moléculaires sont voisins de ceux qui existent dans la glace (des espaces vides sont encore présents). Plus la température augmente, plus les agrégats sont détruits. Un maximum est observé pour la masse volumique de l'eau lorsque la température atteint 4 °C, puis la masse volumique diminue au-delà. L'eau liquide peut former des **clathrates**, qui sont des édifices en forme de cages constituées par des molécules d'eau liées par liaisons hydrogène. Ces cages entourent des molécules ou des ions dissous dans l'eau.

Liaisons hydrogène et organisation spatiale

La liaison hydrogène influe sur l'organisation spatiale de la matière, en maintenant les molécules les unes aux autres selon une (ou plusieurs) direction(s) ou en maintenant des groupements d'une même molécule orientés selon une direction définie. Ainsi, à température ambiante il existe une **libre rotation** des liaisons simples qui peut être bloquée par l'établissement d'une liaison hydrogène.

liaison hydrogène

FIGURE 5.8 – Liaison hydrogène dans l'acide acétylsalicylique

Nous présentons page précédente l'acide acétylsalicylique (aspirine) dans lequel l'existence d'une liaison hydrogène intra-moléculaire empêche la libre rotation des groupes fonctionnels qui demeurent dans le plan du noyau benzénique (figure 5.8).

L'ADN (acide désoxyribonucléique) contenant l'information génétique est constitué de deux chaînes (**brins hélicoïdaux**) s'enroulant autour d'un axe pour former une double hélice. Des bases azotées sont empilées à l'intérieur de la double hélice de façon perpendiculaire, et la cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogène entre bases azotées appartenant à chacun des deux brins (figure 5.9).

FIGURE 5.9 – Liaisons hydrogène entre bases azotées assurant la cohésion de l'ADN

On observe une jonction entre les bases adénine et thymine d'une part (deux liaisons hydrogène), entre les bases cytosine et guanine d'autre part (trois liaisons hydrogène).

Le kevlar est un polymère organique dont la structure spatiale est organisée par des liaisons hydrogène. Il s'agit d'une macromolécule de type polyamide (répétition de la fonction organique amide) se présentant sous forme d'une longue chaîne d'atomes. Les chaînes sont liées entre elles par liaisons hydrogène : elles sont maintenues de façon parallèles (**alignées**) et la phase polymère s'organise sous forme de **feuillets** (figure 5.10).

FIGURE 5.10 – Liaisons hydrogène maintenant la cohésion de la phase polymère kevlar

L'important réseau de liaisons hydrogène explique les propriétés physiques du kevlar : il s'agit d'un matériau particulièrement résistant, présentant une résistance à la rupture supérieure à celle de l'acier.

Dans le monde vivant, les protéines sont aussi des polyamides (polypeptides) dont l'organisation spatiale est régie par le développement de liaisons hydrogène. On observe plusieurs possibilités de structures, organisées en hélice (hélices α) ou en feuillets (feuillets β).

Liaison hydrogène et spectroscopie

L'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule AH et une molécule (ou ion) B modifie la **longueur de liaison** A-H. En supposant la liaison A-H modélisée par un ressort de constante de raideur (constante de force) k, la liaison hydrogène modifie aussi la **constante de force** associée à cette liaison. En conséquence la **vibration** relative à la liaison A-H n'est pas la même suivant que la molécule AH établit ou non des liaisons hydrogène. Ce point est particulièrement visible en spectroscopie infra-rouge, où la bande d'absorption d'un groupement caractéristique peut évoluer suivant que le groupement participe ou non à une liaison hydrogène. Dans le cas de la liaison O-H d'une fonction alcool, on observe en phase gaz une bande d'absorption (**pic fin**) pour un nombre d'onde $\sigma = 3600\,\text{cm}^{-1}$. En phase gaz, la distance entre molécules est trop grande pour que celles-ci puissent interagir les unes avec les autres. Le groupement OH est dit **libre**. En phase condensée, on observe pour le même groupement une bande d'absorption (**bande large**) pour un nombre d'onde voisin de $\sigma = 3300\,\text{cm}^{-1}$. Cette grande modification du spectre met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre molécules d'un même échantillon en phase condensée. On parle de groupement OH **lié** ou **associé**. Les liaisons hydrogène établies entre groupements OH affaiblissent la liaison covalente O-H. Pour les acides carboxyliques en solution concentrée, les molécules s'associent sous forme de dimères liés par liaisons hydrogène (figure 5.11).

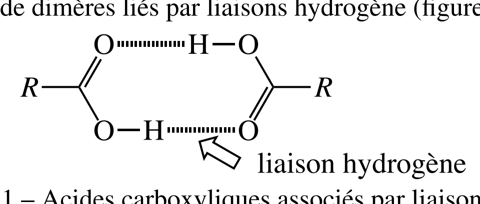


FIGURE 5.11 – Acides carboxyliques associés par liaisons hydrogène

On note dans le cas des acides carboxyliques un affaiblissement très important des liaisons O-H. Le spectre infra-rouge montre alors un chevauchement de la bande d'absorption relative aux liaisons C-H et de la bande d'absorption relative aux liaisons O-H (autour du nombre d'onde $\sigma = 3000\,\text{cm}^{-1}$).

Liaison hydrogène et développements de la recherche actuelle

Même si la liaison hydrogène est désormais bien connue, ses applications et son utilisation sont encore l'enjeu de recherches. Les observations réalisées dans la molécule d'ADN ont donné l'idée d'utiliser la liaison hydrogène pour tenter la synthèse de matériaux polymères dits autocicatrisants (qui ont la faculté de se réparer de façon naturelle suite à une déchirure du matériau). Cette thématique est très active en recherche, et de multiples essais sont menés.

Le concept de matériaux cicatrisants est un domaine encore relativement nouveau mais qui ouvre la voie à de nouvelles applications. Une idée retenue consiste à inclure dans la phase polymère des groupements dits *stickers*, capables d'établir des liaisons hydrogène. En cas de rupture, on peut s'attendre à ce que ce soient les liaisons entre stickers qui soient cassées préférentiellement. Ainsi, en remettant rapidement en contact les deux surfaces de la fracture, on espère pouvoir reconstituer des paires de *stickers*, et ainsi retrouver les propriétés initiales du matériau. En effet, l'établissement d'une liaison hydrogène peut être un phénomène renversable. Nous présentons des exemples de *stickers* liés par liaisons hydrogène à la figure 5.12.

FIGURE 5.12 – *Stickers* associés par liaisons hydrogène

2 Caractéristiques des solvants ; dissolution

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes, mais il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit. Le problème essentiel qui est posé est d'estimer les propriétés de solvant, savoir quels sont les solutés qui seront **efficacement solvatés**. La **solvatation** d'un soluté est une étape de création d'**interactions attractives** stabilisantes entre le solvant et le soluté. Nous disposons pour répondre au problème posé des caractéristiques physiques du solvant :

- **la permittivité relative** ε_r
- **le moment dipolaire**
- l'aptitude à établir des **liaisons hydrogène**.

2.1 Caractéristiques d'un solvant

Permittivité relative : solvant dissociant, solvatation des ions

Nous étudions les caractéristiques d'un solvant à partir de la donnée de sa **permittivité relative** ε_r (constante diélectrique). La permittivité relative intervient par exemple dans l'expression de l'énergie d'interaction entre deux ions de charge z_1e et z_2e (z_1 et z_2 de signe quelconque) situés à une distance r dans un milieu homogène donné :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}.$$

On perçoit facilement le rôle de la constante ε_r d'un solvant en utilisant l'expression de l'énergie engagée dans l'interaction entre deux ions. Plus la constante ε_r est élevée, plus l'interaction d'attraction mutuelle entre deux ions de signe opposé est faible, et plus il est probable de rencontrer dans le solvant considéré des ions libérés de leur contre-ion. Dans les solvants de faible constante ε_r, les ions sont rencontrés sous forme de **paires d'ions** de type $A^{m+}B^{m-}$ en raison d'une importante interaction d'attraction mutuelle.

Définition

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparées sont dits **non dissociants**, les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits **dissociants**.

En première approximation, on admet que les solvants dont la constante ε_r est inférieure à 10 ne sont pas dissociants, les solvants dont la constante ε_r est comprise entre 10 et 30-40 sont moyennement dissociants, et les solvants dont la constante ε_r est supérieure à 40 sont totalement dissociants. À titre d'exemple, si nous étudions une solution de chlorure de potassium K^+Cl^- de concentration c_0 =0,1 mol·L^{-1} dans l'acide acétique ($\varepsilon_r = 6,2$) on observe 99,9 % de paires d'ions. Si la même solution est étudiée dans le méthanol ($\varepsilon_r = 32,7$) on observe 44 % de paires d'ions et si le solvant est l'eau ($\varepsilon_r = 78,5$) aucune paire d'ions n'est observée. Nous observons que l'eau est un solvant **fortement dissociant**. Ce résultat peut être facilement mis en évidence par le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique d'une paire cation-anion en solution aqueuse. Soit un ion Na^+ en solution aqueuse, de rayon 0,24 nm (l'ion est en réalité entouré de molécules d'eau, comme expliqué plus loin) au contact avec un ion Cl^- de rayon ionique 0,18 nm. L'énergie d'interaction électrostatique relative aux deux ions distants de 0,42 nm dans le milieu de permittivité $\varepsilon_r = 78,5$ est calculée par :

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} = -\frac{\left(1,6.10^{-19}\right)^2}{4\pi \times (8,854.10^{-12}) \times 78,5 \times (0,42.10^{-9})} = -7{,}0.10^{-21}\ \text{J}.$$

Cette valeur est comparée (en valeur absolue) à la grandeur kT, homogène à une énergie (avec k_B constante de BOLTZMANN, $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J·K^{-1} et T la température absolue en K). Le produit $k_B T$ estime l'ordre de grandeur de l'énergie échangée au cours de chocs (par exemple entre les ions et le solvant). À une température de 298 K, nous calculons $k_B T = 4{,}1.10^{-21}$ J. Les deux valeurs sont donc très proches, montrant bien que de simples chocs avec le solvant sont suffisants pour séparer les deux ions : le milieu aqueux, de forte permittivité relative, confère aux ions leur autonomie.

Les solvants de forte constante diélectrique permettent une **efficace solvatation des ions**. Le modèle de BORN permet d'appréhender ce résultat : les ions présents dans un solvant sont modélisés par une sphère uniformément chargée (charge $z_i e$) de rayon r_i plongée dans un milieu homogène de constante diélectrique ε_r. Il est possible de calculer à partir de ce

modèle l'**énergie de solvatation**, correspondant à la stabilisation de l'ion plongé dans le solvant étudié (équation de BORN) sous la forme :

$$E = -\frac{(z_i e)^2 \mathcal{N}_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)$$

avec $\mathcal{N}_A$ la constante d'AVOGADRO. Nous constatons que cette énergie est d'autant plus négative (la stabilisation est d'autant plus grande) que les ions sont fortement chargés et que la constante diélectrique est élevée.

Moment dipolaire ; solvatation des ions et des molécules polaires

Nous étudions les caractéristiques d'un solvant à partir de la donnée de son **moment dipolaire**. Un solvant constitué par des molécules possédant un important moment dipolaire est un **solvant ionisant**. Compte tenu du champ électrique que les molécules polaires sont capables d'engendrer à leur voisinage, l'introduction de solutés partiellement ioniques (par exemple H–Cl possédant un fort caractère $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère $-\delta$ sur l'atome de chlore) dans ce type de solvant s'accompagne d'une évolution du soluté en paires d'ions (de type H^+Cl^-). Une importante valeur du moment dipolaire des molécules constituant un solvant explique l'efficace solvatation des ions (établissement d'interactions stabilisantes de type ion-dipôle), ainsi qu'une efficace solvatation des molécules possédant des groupements de moment dipolaire non nul (établissement d'interactions stabilisantes de type dipôle-dipôle). Le terme de **solvant polaire** est utilisé en chimie (organique en particulier), sans être très clairement défini. Ce terme cherche à spécifier qu'un solvant est apte à solubiliser des solutés ioniques (dissolution et stabilisation) ou possédant des groupements reconnus comme possédant une forte dissymétrie dans la distribution de charge. Le chimiste organicien utilise fréquemment un **ordre de polarité des solvants**, du moins polaire au plus polaire. Nous fournissons dans le tableau 5.4 un classement usuel faisant figurer les solvants par ordre croissant de polarité ; les *données numériques* sont indiquées à 25 °C.

Solvant	μ / D	ε_r
cyclohexane	0	2,0
éther diéthylique	1,15	4,2
acétate d'éthyle	1,78	6,0
cyclohexanone	2,90	18,3
acétone	2,88	20,7
éthanol	1,69	24,8
méthanol	1,70	32,7
eau	1,85	78,5

TABLE 5.4 – Moments dipolaires et constantes diélectriques de quelques solvants usuels

Nous observons qu'un solvant dit **polaire** (bas de tableau) est associé à une forte constante diélectrique et à un important moment dipolaire, sans qu'apparaisse de corrélation simple

entre ces deux grandeurs. La notion de polarité d'un solvant n'étant pas clairement définie de façon théorique, on attend d'un chimiste qu'il soit capable de comparer la polarité de deux solvants aux propriétés nettement différentes, par exemple de l'hexane et de l'éther diéthylique. Les situations plus délicates sont tranchées par l'expérience.



Vous pouvez retenir l'ordre croissant global de polarité des solvants sous la forme : alcanes - éthers - cétones/esters - alcools - eau et acides carboxyliques.

Proticité du solvant

Définition

un solvant **protique** est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant **aprotique** ne possède pas cette propriété.

Ainsi, l'eau, les alcools ou les acides carboxyliques sont des solvants protiques. Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène, notamment avec les anions éventuellement présents dans le milieu, leur assurant une bonne solvatation.

Classification des solvants

Les solvants sont généralement classés en trois types :

- solvants polaires protiques, comme l'eau, les alcools, les acides carboxyliques ;
- solvants polaires aprotiques : comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le HMPT (hexaméthylphophoramide) ou la propanone (voir la structure de ces molécules figure 5.13) ;
- solvants apolaires aprotiques, comme le cyclohexane, l'hexane, le toluène ou les éthers-oxydes comme le THF (tétrahydrofurane).

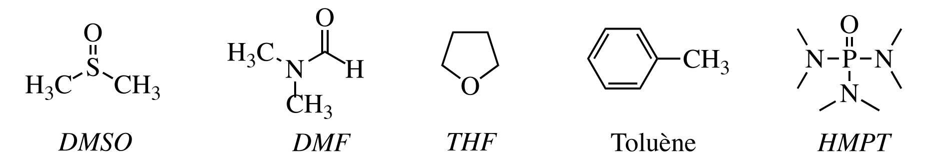


FIGURE 5.13 – Structures des molécules DMSO, DMF, HMPT, THF et toluène

Nous verrons plus loin les propriétés de ces différents types de solvants, en particulier en terme de **solvatation**.

2.2 Dissolution d'un composé, solvatation

Dissolution dans le solvant eau, hydratation

La mise en solution aqueuse de composés possédant des liaisons partiellement ioniques (par exemple H–Cl possédant un fort caractère $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère $-\delta$ sur l'atome de chlore) s'effectue en trois étapes successives :

- étape d'**ionisation** : création d'une paire d'ions ;
- étape de **dissociation** : séparation de la paire d'ions ;
- étape de **solvatation** : établissement d'**interactions attractives stabilisantes** entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de l'eau).

Illustrons ces trois processus dans le cas du chlorure d'hydrogène HCl :

- ionisation :

$$\text{HCl} \quad \rightarrow \quad \text{H}^+\text{Cl}^- \quad \text{(formation de la paire d'ions)}$$

- dissociation :

$$\text{H}^+\text{Cl}^- \quad \rightarrow \quad \text{H}^+ \cdots\cdots \text{Cl}^- \quad \text{(séparation de la paire d'ions)}$$

- solvatation :

$$\text{H}^+ \quad \rightarrow \quad \text{H}^+\,\text{(aq)} \quad \text{et} \quad \text{Cl}^- \quad \rightarrow \quad \text{Cl}^-\,\text{(aq)}$$

  où la notation X (aq) désigne une entité établissant une interaction avec les molécules d'eau du solvant (entité **solvatée**).

Cette dissolution est résumée par :

$$\text{HCl} \quad = \quad \text{H}^+\,\text{(aq)} \quad + \quad \text{Cl}^-\,\text{(aq)}.$$

L'étape de solvatation est une étape de création d'**interactions attractives** (d'origine électrostatique) entre le solvant (eau) et les ions. Il peut s'agir d'interactions ion/dipôle qui tendent à aligner le moment dipolaire de l'eau et le champ électrique $\overrightarrow{E}$ créé par l'ion. En effet l'énergie d'interaction électrostatique prend dans ce cas la forme $U = -\overrightarrow{\mu}.\overrightarrow{E}$ et présente une valeur minimale (correspondant donc à la situation la plus stable) lorsque le moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$ et le champ électrique $\overrightarrow{E}$ sont parallèles. Notons que dans certains cas (solvatation d'ions fluorure...) ce sont des **liaisons hydrogène** qui contribuent le plus efficacement au phénomène de solvatation. La figure 5.14 indique l'orientation réciproque des ions et de l'eau lors du processus de solvatation.

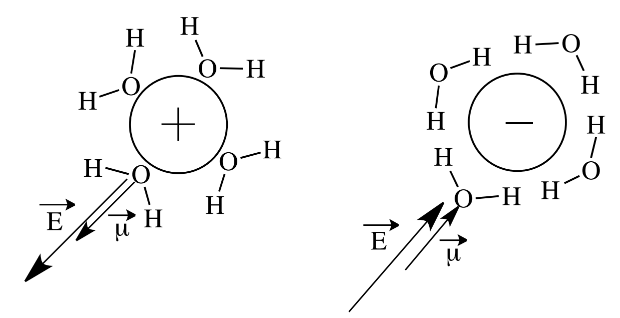


FIGURE 5.14 – Solvatation d'un cation et d'un anion par l'eau (interaction ion-dipôle)

Pour des composés initialement ioniques (par exemple le chlorure de sodium NaCl(s) ou le nitrate d'ammonium NH_4NO_3(s)) il n'existe pas de phase d'ionisation. L'introduction en solution aqueuse est résumée par :

$$\text{NaCl (s)} \quad = \quad \text{Na}^+\,\text{(aq)} \quad + \quad \text{Cl}^-\,\text{(aq)}.$$

Cette introduction dans l'eau se limite à une phase de dissociation suivie d'une phase de solvatation (hydratation). La phase d'**ionisation** est favorisée par les solvants de **fort moment dipolaire**, la phase de **dissociation** est favorisée lorsqu'un solvant possède une forte **permittivité relative** (solvants dissociants). La phase de solvatation est elle aussi favorisée lorsqu'un solvant possède un fort moment dipolaire et une forte permittivité relative. L'eau est un solvant polaire dissociant, les paires d'ions y sont peu nombreuses.

Définition

Un **électrolyte fort** est une substance ionique ou partiellement ionique dont la dissolution se traduit par un passage total en solution sous forme d'ions solvatés. Au contraire, une substance dont la dissolution conduit à un équilibre entre espèces ioniques solvatées et composé non dissocié électriquement neutre est un électrolyte faible.

Ainsi, le chlorure d'hydrogène HCl (g) dans l'eau conduit à la réaction quasiment totale :

$$\mathrm{HCl\ (g)} \quad = \quad \mathrm{H^+\ (aq)} \quad + \quad \mathrm{Cl^-\ (aq)}.$$

De même le nitrate d'ammonium NH_4NO_3(s) dans l'eau conduit à la réaction totale :

$$\mathrm{NH_4NO_3\ (s)} \quad = \quad \mathrm{NH_4^+\ (aq)} \quad + \quad \mathrm{NO_3^-\ (aq)}.$$

Il s'agit d'**électrolytes forts**.
Au contraire la dissolution d'acide éthanoïque dans l'eau conduit à un équilibre (réaction limitée) :

$$\mathrm{CH_3COOH\ (aq)} \quad = \quad \mathrm{CH_3COO^-\ (aq)} \quad + \quad \mathrm{H^+\ (aq)}$$

il s'agit d'un **électrolyte faible**. L'introduction en solution ne s'accompagne pas obligatoirement de l'apparition d'ions (prenons l'exemple de l'introduction d'éthanol dans l'eau). Le processus se limite alors à la **solvatation** (hydratation) du composé introduit. Les interactions attractives mises en jeu entre le solvant et l'espèce introduite sont modélisées par des interactions de VAN DER WAALS (interactions dipôle/dipôle) ou des **liaisons hydrogène**.

Solvatation en solvant non aqueux

La solvatation n'est évidemment pas un phénomène propre au solvant eau. L'introduction d'une substance dans un solvant s'accompagne des étapes d'ionisation et de dissociation décrites dans le cas de l'eau si les propriétés du solvant le permettent (moment dipolaire élevé, permittivité relative élevée), suivies d'une étape de **solvatation** (établissement d'interactions attractives entre le constituant introduit et le solvant). Si les propriétés du solvant ne permettent pas de processus d'ionisation/dissociation, l'introduction de la substance se limite à la phase de **solvatation**.

Efficacité de la solvatation des ions

Les ions sont solvatés de façon différente par les différents types de solvants. Ainsi, les solvants polaires protiques **solvatent fortement les anions**, par établissement de liaisons hydrogène. Les solvants polaires aprotiques qui possèdent des doublets non liants (par exemples

sur un atome d'azote ou un atome d'oxygène) ont la propriété de **solvater fortement les cations**, et peu les anions, de sorte que l'on y observe des anions généralement réactifs. Les solvants apolaires aprotiques solvatent peu les ions et, en pratique, solubilisent très mal les substances ioniques (sels de type Na^+Cl^-).

2.3 Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants

Les interactions intermoléculaires influencent la **solubilité** d'un constituant dans un solvant et la **miscibilité** entre deux solvants. L'aphorisme connu *qui se ressemble s'assemble* s'applique à la solubilité d'un constituant ou à la miscibilité entre deux solvants. Ainsi une molécule pourra se dissoudre dans un solvant possédant des caractéristiques similaires en terme de polarité et/ou de proticité, et deux solvants miscibles possèdent là encore des caractéristiques similaires. Les petites molécules polaires sont généralement solubles en solvant polaire mais rarement solubles en solvant apolaire. De la même façon les molécules apolaires sont généralement solubles en solvant apolaire mais rarement solubles en solvant polaire.

À titre d'exemple, l'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3COOH est soluble dans le solvant eau (les deux molécules sont polaires protiques), tandis que le diiode I_2 (apolaire) est peu soluble dans l'eau (solvant polaire protique). Le diiode I_2 (apolaire) se révèle soluble dans le solvant cyclohexane (apolaire aprotique). L'eau et l'éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toutes proportions (ce sont tous les deux des solvants polaires protiques), tandis que l'eau et le cyclohexane sont deux solvants non miscibles (l'eau est polaire protique et le cyclohexane est apolaire aprotique).

Une explication possible du phénomène fait intervenir le développement d'interactions intermoléculaires entre espèces mises en jeu : ces interactions sont d'autant plus fortes que les molécules engagées ont les mêmes propriétés (en terme de polarité notamment). Dans le cas de deux solvants S_1 et S_2 miscibles (ou d'un constituant A soluble dans un solvant S), l'énergie d'interaction entre les molécules S_1 et S_2 (ou entre les molécules A et S) relativement forte compense l'énergie nécessaire à la séparation des molécules S_1, S_2 ou S pour faire place au mélange. Dans le cas de deux solvants S_1 et S_2 non miscibles (ou d'un constituant A insoluble dans un solvant S) on rencontre la situation inverse, si bien que le mélange ne se fait pas. Dans le cas de deux solvants non miscibles on distingue alors clairement **deux phases** et une **interface** entre les deux phases.


Nous retiendrons de façon générale d'une solution aqueuse n'est pas miscible à un solvant organique (de type éther, hydrocarbure...).


La modélisation proposée ici donne de bons résultats pour prédire ou rendre compte de solubilités comparées, mais l'explication réelle est plus complexe et fait intervenir des phénomènes liés à l'organisation spatiale des molécules de solvant autour des solutés (phénomènes entropiques).

2.4 Propriétés de conduction électrique dans un solvant

Un solvant peut conduire l'électricité par mouvement d'ions. La **conductivité** est une grandeur qui permet d'apprécier la capacité d'une solution à conduire l'électricité.

Grandeur mesurée

La mesure de la **conductivité** σ d'une solution (par exemple une solution aqueuse) et de son évolution (par exemple en fonction du temps ou en fonction du volume d'une solution ajoutée) permettent d'obtenir de nombreuses informations sur les phénomènes chimiques ayant lieu au sein de la solution. Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif et mesurant la **conductance** $G = \frac{1}{R}$ de l'échantillon de solution piégé dans la cellule de mesure. Une cellule de mesure (**cellule conductimétrique**) est constituée de deux plaques parallèles de platine, de surface s (voisine de 1 cm^2) et espacées d'une longueur ℓ (voisine de 1 cm) comme représenté à la figure 5.15.

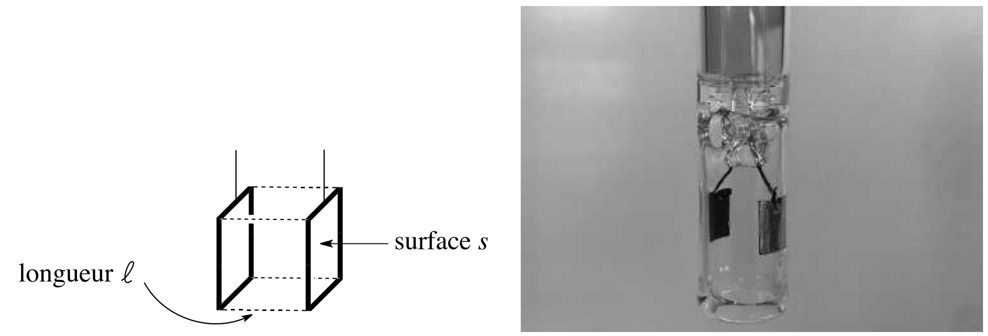


FIGURE 5.15 – Cellule conductimétrique

La **conductance** (grandeur physique mesurée par le conductimètre) est reliée à la **conductivité** σ par la relation :

$$G = \frac{\sigma}{K}.$$

En négligeant l'existence d'effet de bord au niveau de la cellule conductimétrique, nous avons en première approximation :

$$K = \frac{\ell}{s}.$$

K désigne la **constante de cellule** (sa valeur ne dépend que des caractéristiques géométriques de la cellule). La conductance s'exprime en siemens (S), la constante de cellule en m^{-1} (ou cm^{-1}) et par conséquent la conductivité σ en $S{\cdot}m^{-1}$ (ou $S{\cdot}cm^{-1}$). La conductivité σ d'une solution est une **grandeur intensive** mesurant **l'aptitude de la solution à conduire l'électricité** (par déplacement ionique lorsqu'on étudie la conductivité d'une solution).


Une **grandeur intensive** est une grandeur qui ne dépend pas de la quantité de matière du système étudié, par opposition à une **grandeur extensive** qui dépend de la quantité de matière du système étudié.

Comme nous le verrons par la suite, il n'est pas toujours nécessaire de connaître la *valeur numérique* de la constante de cellule K avec précision. Seul importe le fait que la conductance soit proportionnelle à la conductivité. Cependant dans certains cas précis la connaissance de la constante de cellule K se révèle nécessaire et n'est pas indiquée sur l'appareil utilisé (elle évolue au cours de l'utilisation). Il faut alors procéder à un **étalonnage** du conductimètre par une solution étalon de chlorure de potassium KCl (de conductivité tabulée pour une température donnée) : une mesure de la conductance d'une telle solution permet de déterminer la constante de cellule avant manipulation.


Notons l'ordre de grandeur des conductivités mesurées en solution aqueuse. Une solution de chlorure de potassium à la concentration 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ possède une conductivité voisine de 1,30 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25 °C. Ce résultat est à comparer à l'ordre de grandeur des conductivités électriques dans les métaux : compte tenu du nombre très élevé de porteurs de charges et leur très importante mobilité, elle est toujours beaucoup plus importante (de $6{,}2.10^7$ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour l'argent à $7{,}1.10^5$ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour le manganèse).

Expression de σ. Relation de KOHLRAUSCH

Considérons une solution contenant des ions i (anions et cations) de charge algébrique z_ie et de concentration c_i. Soumis à l'action d'un champ électrique extérieur, les ions se mettent en mouvement (action de la force de COULOMB $\overrightarrow{f} = z_i e \overrightarrow{E}$). Le milieu aqueux exerce sur eux une force opposée de la forme $-\alpha.\overrightarrow{v}$ (force de frottement fluide). Lorsque le régime permanent est atteint, nous avons $\overrightarrow{f} - \alpha.\overrightarrow{v} = \overrightarrow{0}$. Les ions atteignent alors une vitesse limite. Les vecteurs vitesse s'écrivent :

$$\overrightarrow{v_i} = \frac{z_i e}{\alpha}\overrightarrow{E} = u_i \overrightarrow{E}$$

avec u_i grandeur algébrique (positive pour les cations et négative pour les anions) appelée **mobilité de l'ion** i. Notons qu'il est facile d'interpréter ce terme, plus $|u_i|$ est élevée plus l'ion est mobile (il se déplace rapidement dans l'électrolyte). La **densité volumique de charge** de l'ion i (charge des ions i par unité de volume d'électrolyte) est donnée par $\rho_i = z_i c_i \mathscr{F}$ avec c_i concentration de l'ion i (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et $\mathscr{F}$ valeur de la constante de FARADAY (96 500 $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$: charge par mole d'électrons). La densité de courant due à l'ion i est donnée par :

$$\overrightarrow{j_i} = z_i c_i \mathscr{F} \overrightarrow{v_i}.$$

La norme $\left\|\overrightarrow{j_i}\right\|$ exprimée en $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ représente la charge portée par des ions i et traversant une surface de 1 m^2 pendant 1 s. La densité totale de courant s'écrit finalement :

$$\overrightarrow{j} = \sum_i z_i c_i \mathscr{F} \overrightarrow{v_i} = \sum_i z_i \mathscr{F} u_i c_i \overrightarrow{E}.$$

Par comparaison de cette relation avec la loi d'OHM $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, on exprime la formule de KOHLRAUSCH liant la conductivité aux concentrations ioniques en solution :

$$\sigma = \sum_i z_i \mathscr{F} u_i c_i = \sum_i \lambda_i c_i$$

avec $\lambda_i = z_i \mathscr{F} u_i$ **conductivité ionique molaire** de l'ion i (en $S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$). Attention la grandeur $\lambda_{i,\text{eq}} = \mathscr{F}\,|u_i|$ (**conductivité ionique molaire équivalente**, c'est-à-dire ramenée à une mole de charge transportée) est fréquemment rencontrée, la conductivité s'exprime alors par :

$$\sigma = \sum_i |z_i|\,\lambda_{i,\text{eq}} c_i.$$



Les grandeurs λ_i et $\lambda_{i,\text{eq}}$ dépendent non seulement de la température mais aussi de la composition de la solution et du solvant. Pour des solutions suffisamment diluées, ces grandeurs sont souvent approximées à des constantes notées λ_i^0 et $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ (**conductivité ionique molaire limite et conductivité ionique molaire équivalente limite**) qui sont les limites de λ_i et $\lambda_{i,\text{eq}}$ à dilution infinie (lorsque la concentration $c_i \to 0$).

Lors d'une *application numérique*, prenons garde aux **unités**.

Dans la relation $\sigma = \sum_i |z_i|\,\lambda_{i,\text{eq}}^0 c_i$ la conductivité est en $S{\cdot}m^{-1}$, $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ est en $S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$ et c_i est en $mol{\cdot}m^{-3}$ (alors que les concentrations sont la plupart du temps fournies en $mol{\cdot}L^{-1}$). Par ailleurs il est primordial de distinguer **conductivité ionique molaire** et **conductivité ionique molaire équivalente** pour un ion qui n'est pas monochargé. La conductivité ionique molaire équivalente de l'ion X^{n+}(ou X^{n-}) est souvent notée $\lambda_{X^{n+}/n}$ (ou $\lambda_{X^{n-}/n}$). Notons l'existence d'une conductivité molaire Λ définie pour un électrolyte de concentration c : la conductivité molaire électrolytique est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c}$$

avec σ conductivité de l'électrolyte à la concentration c. Prenons garde là encore aux unités utilisées, la conductivité σ est en $S{\cdot}m^{-1}$, c est en $mol{\cdot}m^{-3}$ et Λ est en $S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$.

Cas des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- en solution aqueuse

Classiquement les conductivités ioniques molaires en solutions aqueuses sont de l'ordre de quelques dizaines de 10^{-4} $S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$. Les ions oxonium H_3O^+ sont les ions les plus conducteurs, suivis des ions hydroxyde HO^- et font légèrement exception :

$$\lambda^0_{H_3O^+} = 34{,}985\ mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}, \qquad \lambda^0_{HO^-} = 19{,}918\ mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1} \qquad \text{à 25 °C}$$

tandis que $\lambda^0_{Na^+}$ =5,011 mS·m^2·mol^{-1} à titre d'exemple. Une explication est fournie par le mécanisme de GROTTHUSS qui suppose l'existence d'un mouvement *apparent* de protons, impliquant un réarrangement des liaisons dans un ensemble de molécules d'eau. Ainsi en solution aqueuse sous l'effet d'un champ électrique il peut y avoir déplacement fictif d'ions oxonium H_3O^+ (ou d'ions hydroxyde HO^-) sans déplacement d'atome, il y a simple migration de doublets électroniques sur un réseau de liaisons hydrogène. Notons que le mécanisme exact est encore sujet à controverse. La figure 5.16 présente ce mouvement d'électrons.

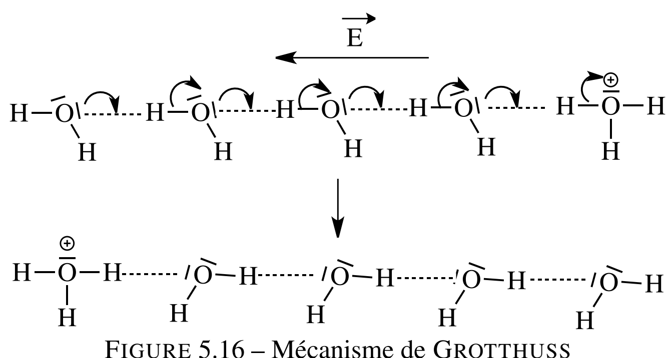


FIGURE 5.16 – Mécanisme de GROTTHUSS

Application, validité de l'approximation utilisée

La dépendance des conductivités ioniques molaires avec le concentration est mise en évidence par le résultat suivant. Considérons l'électrolyte fort KNO_3 à la concentration c. La solution contient donc des ions nitrate NO_3^- et des ions potassium K^+ à la concentration c. La conductivité est donnée par :

$$\sigma = \sum_i |z_i|\, \lambda_{i,\text{eq}} c_i = \left(\lambda_{K^+} + \lambda_{NO_3^-}\right) c.$$

La conductivité molaire Λ de l'électrolyte est définie à partir de sa conductivité et de sa concentration par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} = \lambda_{K^+} + \lambda_{NO_3^-}.$$

Les travaux de F. KOHLRAUSCH ont montré une dépendance de la conductivité molaire avec la concentration selon :

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$$

avec A constante ne dépendant que de la nature de l'électrolyte et $\Lambda^0 = \lambda^0_{K^+} + \lambda^0_{NO_3^-}$ (conductivité molaire limite, c'est-à-dire lorsque la concentration c de l'électrolyte tend vers zéro). L'approximation consistant à confondre conductivité ionique et conductivité ionique limite néglige donc le terme $A\sqrt{c}$.

Vérifions expérimentalement la validité de cette approximation sur une solution à la concentration 10^{-2} mol·L^{-1}. La cellule de mesure d'un conductimètre est plongée dans une solution de nitrate de potassium KNO_3 (à la concentration $c = 10^{-2}$ mol·L^{-1} = 10 mol·m^{-3}).

Des tables fournissent les conductivités ioniques molaires équivalentes limites à 25 °C : $\lambda^0_{K^+} = 7{,}35.10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹ et $\lambda^0_{NO_3^-} = 7{,}14.10^{-3}$ S·m²·mol⁻¹. Dans les conditions de l'expérience, le nitrate de potassium est entièrement dissocié en ions K^+ et NO_3^- (électrolyte fort). L'expérience est menée à 25 °C, le conductimètre est préalablement étalonné en utilisant une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mol·L⁻¹. La conductance mesurée est $G = 12{,}60$ mS pour une conductivité (tabulée) de 1,288 S·m⁻¹ à 25 °C (rappelons que les valeurs des conductivités des solutions étalons de chlorure de potassium sont tabulées en fonction de la température et en fonction de la concentration). Nous pouvons en déduire la valeur de la constante de cellule K dans les conditions de l'expérience :

$$K = \frac{1{,}288}{12{,}60.10^{-3}} = 102{,}2\ \text{m}^{-1} = 1{,}022\ \text{cm}^{-1}.$$

La cellule conductimétrique est alors plongée dans la solution de nitrate de potassium, la conductance mesurée est $G = 1{,}29.10^{-3}$ S. La connaissance de la constante de cellule permet d'estimer la conductivité de la solution : $\sigma = 0{,}132$ S·m⁻¹. La relation de KOHLRAUSCH liant la conductivité aux concentrations ioniques en solution permet d'écrire :

$$\sigma = \sum_i |z_i|\,\lambda_{i,\text{eq}} c_i = (\lambda_{NO_3^-} + \lambda_{K^+})c$$

d'où la détermination expérimentale :

$$\lambda_{NO_3^-} + \lambda_{K^+} = 0{,}0132\ \text{S·m}^2\text{·mol}^{-1} = 13{,}2\ \text{mS·m}^2\text{·mol}^{-1}.$$

Les tables fournissant les conductivités ioniques molaires équivalentes limites à 25 °C permettent de calculer $\lambda^0_{NO_3^-} + \lambda^0_{K^+} = 14{,}5$ mS·m²·mol⁻¹. Ce résultat valide l'approximation rencontrée pour les solutions diluées : $\lambda_{i,\text{eq}} \approx \lambda^0_{i,\text{eq}}$ (l'erreur commise est inférieure à 10 %).

2.5 Choix d'un solvant, chimie verte

Le concept de *chimie verte* a été développé au début des années 1990. Il s'agit d'une chimie soucieuse de l'environnement et du développement durable. Ses principes consistent à économiser au maximum les ressources, à minimiser les rejets, et à bannir les substances toxiques ou potentiellement néfastes pour l'environnement. Les solvants sont encore largement utilisés en chimie organique, et la chimie verte propose de réaliser un maximum de réactions dans le solvant eau (évidemment le moins toxique des solvants !) ou en absence de solvant. Certaines réactions ne pouvant pas être observées dans l'eau, la recherche consiste à utiliser le solvant le moins toxique possible et il existe des alternatives acceptables, visant notamment à ne plus utiliser les solvants chlorés (toxiques) ou certains éthers-oxydes (dangereux par formation de peroxydes explosifs). Nous présentons ici certains de ces **solvants verts**, et leur domaine d'utilisation (voir les structures de ces molécules figure 5.17).

- Le 2-méthyltétrahydrofurane A combine les propriétés chimiques du THF (tétrahydrofurane) et du toluène. Il est issu de sources renouvelables (sucre de canne) mais présente une alternative au THF qui est un dérivé pétrochimique.

- Le cyclopentylméthyléther *B* est une nouvelle alternative au THF et aux solvants de type éther-oxyde.
- Le DMPU (diméthylpropylène urée) *C* est utilisé en lieu et place du DMF et du HMPT (solvant carcinogène). Il est utilisé dans les secteurs pharmaceutiques et agrochimiques.
- Le 1,3-propanediol *D* peut être issu de ressources renouvelables (maïs), il possède une faible toxicité et une importante biodégradabilité.

FIGURE 5.17 – Exemples de solvants verts

Les liquides ioniques (dont la structure est présentée au chapitre 1, *Transformation de la matière*) sont une nouvelle classe de solvants offrant d'intéressantes opportunités comme milieu réactionnel pour une chimie plus propre. Nous rappelons que ces liquides sont des liquides très faiblement volatils, ininflammables, stables à haute température et possédant un grand pouvoir de solvatation. La chimie en solvant CO_2 supercritique est aussi une chimie respectueuse de l'environnement. L'état supercritique est décrit au chapitre 1, *Transformation de la matière*.

3 Utilisations des solvants (extraction, purification)

Les solvants ne permettent pas seulement de dissoudre des composés pour réaliser une réaction chimique. Ils sont également utilisés au laboratoire pour l'extraction ou la purification d'une substance.

3.1 Extraction liquide-liquide

Principe

L'**extraction liquide-liquide** consiste à transférer de façon aussi sélective que possible une substance *A* présente dans un solvant *S* qui contient de nombreux solutés (par exemple un milieu aqueux obtenu après une étape d'hydrolyse à la fin d'une synthèse organique) vers un solvant S' non miscible à *S* et dans lequel *A* est le seul (ou quasiment le seul) soluté. L'opération permet par exemple de transférer une molécule d'une phase aqueuse vers une phase organique en utilisant un solvant organique **non miscible** à l'eau. L'opération permet de façon alternative de **laver** une solution organique par une phase aqueuse, afin d'éliminer les impuretés les plus solubles dans l'eau. L'opération est réalisée dans une **ampoule à décanter** par ajout du **solvant d'extraction** S' dans le milieu à extraire (solvant *S*). Après une **importante agitation** de l'ampoule, les deux solvants se séparent par **décantation** et la distribution du composé *A* à extraire dans chaque phase est déterminée par un **coefficient de partage** traduisant l'observation d'une situation d'équilibre :

$$A\,(S) \qquad = \qquad A\,(S')$$

de constante d'équilibre (appelée **coefficient de partage**) :

$$K^\circ = \frac{[A]_{S'}^{\text{eq}}}{[A]_{S}^{\text{eq}}}$$

avec $[A]_{S'}^{\text{eq}}$ et $[A]_{S}^{\text{eq}}$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S' et S. Lorsque $K^\circ \gg 1$, l'extraction de A du solvant S vers le solvant S' est très efficace. Nous représentons schématiquement à la figure 5.18 l'extraction d'une molécule organique en solution aqueuse par ajout d'un solvant organique. **Attention**, la substance à extraire est repérée par des points gris pour le besoin du schéma, elle est en fait solubilisée dans les différents solvants.

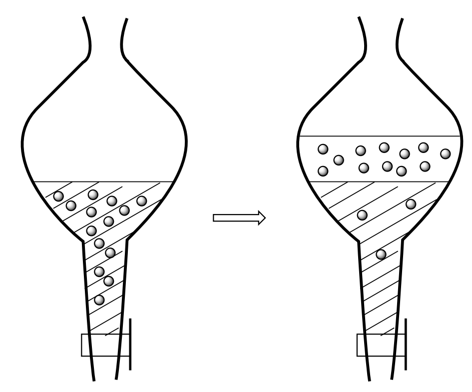


FIGURE 5.18 – Extraction liquide-liquide (ampoule à décanter)

Notons que la position relative des deux phases (phase aqueuse et solvant organique) dépend des masses volumiques des deux solvants S et S'. Les solvants organiques de densité supérieure à 1 (solvants chlorés...) se retrouvent **au-dessous** de la phase aqueuse tandis que les solvants organiques de densité inférieure à 1 (éthers-oxydes, cyclohexane...) se retrouvent **au-dessus** de la phase aqueuse. À l'occasion d'une opération de **lavage** d'une phase organique, le processus inverse est utilisé : on ajoute une solution aqueuse dans une phase organique. Ainsi, les impuretés solubles dans l'eau (substances ioniques ou susceptibles de le devenir) ont tendance à se retrouver dans le phase aqueuse. La solution aqueuse utilisée pour le lavage est généralement riche en sel (type NaCl), ce qui a pour effet de minimiser un éventuel transfert de molécules organiques vers la phase aqueuse au cours de l'opération de lavage (on parle de **relargage**).

Mesure expérimentale d'un coefficient de partage

Nous proposons ici la mesure expérimentale d'un **coefficient de partage** entre deux solvants. Le cas étudié est le partage du diiode entre le solvant eau et le solvant cyclohexane. Le coefficient de partage correspond à la constante associée à l'équilibre :

$$I_2 \text{ (eau)} \qquad = \qquad I_2 \text{ (cyclohexane)}.$$

Nous utilisons une solution de diiode dans le cyclohexane ($c_0 = 0{,}040$ mol·L^{-1}). Dans un erlenmeyer on mélange 20,0 mL de la solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. L'erlenmeyer est vigoureusement agité pendant 30 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer est transféré dans une ampoule à décanter, les phases aqueuse et organique sont clairement visibles. L'objectif est d'évaluer dans cette situation d'équilibre les **concentrations en diiode** dans la phase organique cyclohexane ($[I_2]_{orga}$) et dans la phase aqueuse ($[I_2]_{aq}$) afin de calculer le coefficient de partage défini par :

$$K^\circ = \frac{[I_2]_{orga}}{[I_2]_{aq}}.$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase organique
  Nous prélevons dans l'ampoule à décanter 1,00 mL de phase organique (phase supérieure compte tenu de la densité du cyclohexane égale à $d = 0,779$ à 20 °C) que l'on transfère dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée jusqu'au trait de jauge par du cyclohexane. L'absorbance A_1 de la solution obtenue est mesurée pour une longueur d'onde égale à $\lambda =$ 520 nm, correspondant au maximum d'absorption du diiode. Une gamme d'étalonnage a été préalablement déterminée à partir de solutions de concentrations connues en diiode dans le cyclohexane et a permis l'établissement d'une relation liant l'absorbance mesurée à $\lambda = 520$ nm et la concentration en diiode sous la forme :

  $$A = \alpha[I_2]_{orga}.$$

  L'utilisation de cette relation linéaire et de la mesure A_1 permet d'estimer la valeur de la concentration en diiode $[I_2]_{orga}$ dans l'échantillon initialement prélevé dans l'ampoule à décanter par :

  $$[I_2]_{orga} = 50\frac{A_1}{\alpha}.$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase aqueuse
  Nous prélevons le volume $V_0 = 50{,}0$ mL de phase aqueuse dans l'ampoule à décanter. Cette solution est titrée par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+S_2O_3^{2-}$) de concentration $c = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Au moment où la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré (type empois d'amidon) donnant une coloration marquée avec le diiode (coloration bleutée). L'équivalence du titrage est détectée par la disparition de la couleur de l'indicateur coloré. Le volume de titrant versé (solution de thiosulfate de sodium) est alors égal au **volume équivalent** v_{eq}. La réaction de titrage est une **réaction d'oxydoréduction** (voir chapitre 9 *Oxydo-réduction*) totale et rapide dont l'équation-bilan s'écrit :

  $$I_2\ (aq) \quad + \quad 2\,S_2O_3^{2-}\ (aq) \quad = \quad 2\,I^-\ (aq) \quad + \quad S_4O_6^{2-}\ (aq).$$

  L'équivalence du titrage correspond à une mise en présence de réactifs dans les **proportions stœchiométriques** :

  $$\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = n(I_2\ (aq))$$

ou encore :

$$\frac{cv_{\mathrm{eq}}}{2} = [\mathrm{I_2}]_{\mathrm{aq}} V_0$$

qui permet le calcul de la concentration en diiode dans la phase aqueuse $[\mathrm{I_2}]_{\mathrm{aq}}$.

- Valeur du coefficient de partage
  Les deux concentrations en diiode dans chacune des deux phases permet de calculer le coefficient de partage. Le résultat obtenu est de l'ordre de $K^\circ \sim 70$ à 20 °C. Cette valeur montre bien que le diiode est beaucoup plus soluble en phase organique de type cyclohexane qu'en phase aqueuse. Ce résultat a été annoncé dans le paragraphe s'intéressant à la solubilité des substances dans les différents types de solvants.

3.2 Recristallisation

La **recristallisation** est une méthode de purification des **solides** fondée sur la différence de solubilité entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés dans un solvant judicieusement choisi. Le solvant de recristallisation idéal est celui pour lequel le produit à purifier est soluble à chaud et insoluble à froid tandis que les impuretés sont solubles aussi bien à chaud et à froid. On admet qu'un solvant est envisageable pour une recristallisation lorsque la solubilité à chaud est cinq fois supérieure à la solubilité à froid. Comme toute étape de purification, la recristallisation engendre des pertes : le choix du solvant est primordial pour limiter au maximum les pertes tout en assurant une purification satisfaisante.

En pratique, le solide à purifier est placé dans un minimum de solvant chaud nécessaire à sa solubilisation complète. On utilise un ballon muni d'un réfrigérant à eau afin d'éviter de respirer des vapeurs de solvant chaud. Une fois la solubilisation réalisée, on laisse refroidir le contenu du ballon jusqu'à apparition (recristallisation) du solide purifié. Le solide ainsi purifié est isolé par **essorage**.

Trois cas peuvent se présenter pour les impuretés :

- elles sont insolubles dans le solvant chaud : une simple filtration de la solution chaude permettra de les éliminer ;
- elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid ; la plus grande partie demeure solubilisée lors du refroidissement et de la cristallisation du produit purifié ;
- elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid. La recristallisation est dans ce cas peu efficace car le produit recristallisé demeure contaminé par les impuretés.

Le choix du solvant est primordial : on choisit souvent un solvant de recristallisation présentant des similitudes avec le solide à purifier en terme de propriétés physico-chimiques. Plusieurs essais sont réalisés avant de valider le choix d'un solvant (ou d'un mélange de solvants).

Nous pouvons résumer les caractéristiques précises du solvant retenu :

- le solide à purifier ne doit pas réagir avec le solvant de recristallisation ;
- la solubilité à chaud du solide à purifier est cinq fois supérieure à la solubilité à froid ;
- les impuretés organiques demeurent solubles à froid ;

- la température d'ébullition du solvant est inférieure au point de fusion du solide à purifier (sinon une phase huileuse est susceptible d'apparaître) ;
- le solvant est le moins toxique possible.

Concernant ce dernier point, les développements précédents en terme de choix de solvant respectueux de l'environnement sont évidemment à considérer.

3.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique de caractérisation, mais aussi une technique d'extraction. Elle est fondée sur la différence d'affinité entre les constituants d'un mélange, une phase solide (silice, alumine, cellulose) et un solvant liquide (éluant). L'échantillon à analyser, extraire ou séparer est déposé à la surface d'une phase solide (appelée **phase stationnaire**). La phase stationnaire est constituée par une couche de gel de silice, d'alumine ou de cellulose (**solide polaire**) fixée sur une plaque de verre, matière plastique ou aluminium. L'échantillon liquide déposé sur la phase solide y est **adsorbé**, c'est-à-dire qu'il établit avec la surface solide des interactions attractives dont l'intensité augmente généralement avec la **polarité** de l'échantillon liquide déposé. Ainsi la silice adsorbe plus fortement un acide carboxylique qu'un éther-oxyde et plus fortement un éther-oxyde qu'un hydrocarbure aliphatique. La plaque chromatographique est placée dans une cuve adaptée contenant un solvant (dit **solvant éluant**, ou encore **phase mobile**). Le solvant éluant monte le long de la plaque chromatographique (essentiellement par capillarité), et entraîne derrière le front de solvant chaque constituant initialement déposé sur la phase stationnaire, avec une efficacité variable en fonction de la substance déposée.

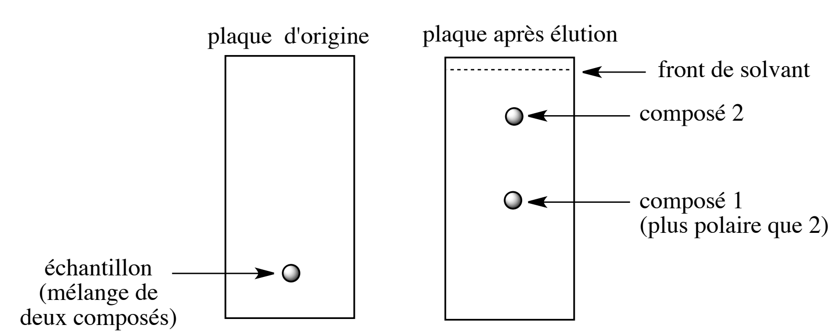


FIGURE 5.19 – Chromatographie sur couche mince (CCM)

L'expérience est arrêtée lorsque le solvant éluant est à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque chromatographique. Les substances de **faible polarité** sont **plus facilement entraînées** par le solvant sur la plaque chromatographique et sont observées en haut de la plaque tandis que les substances de **forte polarité** migrent **moins efficacement** sur la plaque chromatographique et sont observées en bas de la plaque. La technique permet de séparer les constituants déposés sur la phase stationnaire en fonction de leur **polarité**. L'aptitude migratrice d'un constituant est évaluée en chromatographie sur couche mince par le **rapport frontal** R_f défini par :

$$R_f = \frac{d_{\text{sub}}}{d_{\text{sol}}}$$

avec d_{sub} la distance parcourue par le constituant et d_{sol} la distance parcourue par le front de solvant (voir figure 5.19).

L'entraînement des constituants par l'éluant est expliqué par deux phénomènes :

- les constituants déposés sur la phase stationnaire ont tendance à se distribuer entre les deux phases : la phase fixe polaire et le solvant mobile de polarité choisie (plus ou moins polaire) ;
- les molécules de solvant éluant cherchent à s'adsorber de façon compétitive avec le constituant déposé : lorsqu'elles sont parvenues à remplacer sur la phase stationnaire les constituants initialement déposés, ceux-ci sont poussés et contraints à la migration.

Le choix du solvant est là encore primordial si on souhaite une séparation efficace. On admet que l'augmentation de polarité du solvant éluant a tendance à augmenter la capacité de migration des substances déposées sur une phase stationnaire de type silice ou alumine. Il existe un ordre empirique des solvants éluants, classés par **pouvoir éluant** croissant (directement corrélé à la polarité des solvants). On parle de **série éluotropique**.

3.4 Catalyse par transfert de phase (CTP)

Principe de la CTP

Les ions ammonium quaternaires possédant de longues chaînes carbonées réunissent dans une même structure un caractère **hydrophile** (forte solubilité en phase aqueuse) en raison de leur charge positive et un caractère **lipophile** (forte solubilité en phase organique) en raison de la présence de longues chaînes carbonées. De nombreux sels d'ammonium quaternaires présentent une solubilité élevée dans l'eau, dans laquelle ils sont partiellement dissociés, mais aussi dans des solvants pas ou faiblement **polaires** comme le toluène ($Ph\text{CH}_3$) ou le dichlorométhane (CH_2Cl_2), dans lesquels ils se présentent essentiellement sous forme de **paires d'ions**. Des exemples de sels d'ammonium quaternaires couramment utilisés dans les laboratoires sont présentés à la figure 5.20.

FIGURE 5.20 – Exemples de sels d'ammonium quaternaires utilisés en CTP

Cette propriété de solubilité particulière est utilisée lorsqu'une réaction ne peut se réaliser que par mise en contact d'un réactif ionique soluble uniquement dans l'eau et d'un substrat soluble uniquement dans un solvant organique non miscible à l'eau. De telles réactions sont lentes, car le processus ne peut se dérouler qu'à l'**interface** entre les deux solvants et l'**aire de l'interface** reste limitée même si une agitation vigoureuse produit de fines goutelettes d'un solvant dans l'autre. L'agitation vive diminue la taille des goutelettes de phase organique et par conséquent l'aire de contact entre les deux phases, or les vitesses d'échange de matière

entre les deux phases sont proportionnelles à l'aire de l'interface. Un exemple de réaction présentant cette caractéristique est proposé à la figure 5.21 page 279.

L'hydroxyde de sodium et le phénol sont dissous dans l'eau, le bromoalcane dans le solvant organique ; les ions hydroxyde déprotonent le phénol pour le transformer en phénolate correspondant $Ph\mathrm{O}^-$. Le milieu est placé sous vive agitation, puis on introduit le bromure d'ammonium quaternaire $R_4\mathrm{N}^+X^-$. Cet ajout permet de réaliser un **transfert de phase** de l'ion phénolate $Ph\mathrm{O}^-$ de la **phase aqueuse** vers la **phase organique**, sous forme de phénolate d'ammonium quaternaire (paire d'ions $Ph\mathrm{O}^-R_4\mathrm{N}^+$).

$$\underbrace{\text{PrBr} + \text{PhOH}}_{\text{phase organique}} + \underbrace{\mathrm{Na}^+ + {}^-\mathrm{OH}}_{\text{phase aqueuse}} \xrightarrow[\mathrm{Br}^-]{\mathrm{N}^+(\mathrm{C_4H_9})_4} \text{PhOPr} + \mathrm{Na}^+ + \mathrm{Br}^- + \mathrm{H_2O}$$

rendement = 80%

FIGURE 5.21 – Bilan de la réaction étudiée

L'ion phénolate nucléophile réagit avec le bromoalcane par une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire pour former l'éther-oxyde $PhOR'$ et le bromure d'ammonium quaternaire. L'agitation vive permet le transfert efficace des ions entre les phases aqueuse et organique : l'ion bromure issu de la réaction de substitution passe de la phase organique vers la phase aqueuse et simultanément (conservation de l'électroneutralité de chaque phase) ces ions bromure sont remplacés dans la phase organique par des ions phénolate. L'accélération de la réaction est liée à la mise en présence dans **tout le volume de la phase organique** d'ions phénolate. L'ion ammonium quaternaire n'est globalement pas consommé par le processus. Pour ces raisons, ce type d'expérience est nommé **catalyse par transfert de phase**. Le processus est résumé schématiquement à la figure 5.22.

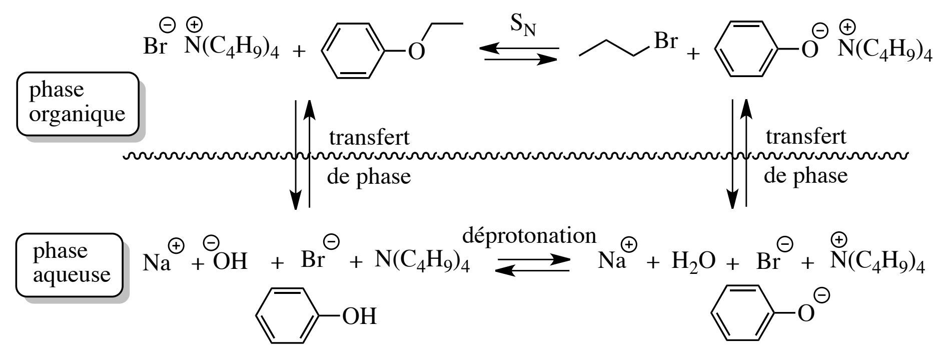


FIGURE 5.22 – Schématisation du processus de catalyse par transfert de phase

Nature de l'activité catalytique

La catalyse par transfert de phase diffère de la catalyse chimique classique dans laquelle l'accélération provient d'une modification du chemin réactionnel (mécanisme réactionnel). Le système microscopique emprunte un chemin réactionnel de plus faible énergie d'activa-

tion (d'état de transition plus bas en énergie) que le chemin non catalysé. Lors de la catalyse par transfert de phase, l'effet catalytique est essentiellement dû à une augmentation de la concentration en réactif ionique dans la phase organique. Dans l'exemple proposé précédemment, la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante (qui impose la vitesse du processus) bimoléculaire (S_N2) est : $r = k[RO^-]_{\text{orga}}[R'X]_{\text{orga}}$, où l'indice *orga* désigne la concentration dans la phase organique. En l'absence d'ions ammonium quaternaire, la concentration en ions phénolate est très faible en phase organique, rendant la réaction très lente. L'addition d'ions ammonium quaternaires permet donc d'**augmenter la concentration des réactifs** en présence, permettant le phénomène de catalyse.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Existence d'une interaction électrostatique attractive ion/dipôle.
- Existence d'une interaction attractive entre deux dipôles permanents (interaction de VAN DER WAALS type KEESOM).
- Existence d'un moment dipolaire induit, notion de polarisabilité.
- Existence d'une interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit (interaction de VAN DER WAALS type DEBYE).
- Existence d'une interaction attractive entre dipôles instantanés (interaction de VAN DER WAALS type LONDON).
- Dans les interactions de VAN DER WAALS, la contribution principale est souvent l'interaction de type LONDON.
- L'énergie d'une interaction de VAN DER WAALS varie en $1/r^6$.
- Ordre de grandeur d'une interaction de VAN DER WAALS : quelques $kJ{\cdot}mol^{-1}$.
- Liaison hydrogène : condition d'existence, énergie d'une liaison hydrogène (quelques 10 $kJ{\cdot}mol^{-1}$).
- Existence de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.
- Grandeurs caractéristiques d'un solvant : constante diélectrique et moment dipolaire.
- Définition des solvants polaires/apolaires et protiques/aprotiques.
- Existence de solvants dissociants.
- Pouvoir ionisant d'un solvant.
- Étapes de la dissolution d'un composé dans un solvant (exemple de l'eau).
- Solvatation d'un composé (exemple de l'eau : hydratation).
- Existence d'électrolytes forts et d'électrolytes faibles.
- Mesure des propriétés de conduction électrique dans un solvant : conductivité d'un électrolyte.
- Expression de la conductivité (loi de KOHLRAUSCH).
- Principe de l'extraction liquide/liquide.
- Principe de la recristallisation.
- Principe de la chromatographie sur couche mince (CCM).
- Principe de la catalyse par transfert de phase (CTP).

SAVOIRS-FAIRE

- Corréler la polarisabilité d'une molécule à la taille des atomes qui la constituent.
- Classer *a priori* des molécules en fonction de leur polarisabilité.
- Mettre en œuvre un raisonnement fondé sur l'analyse des interactions intermoléculaires pour justifier des évolutions de températures de changement d'état, ou des évolutions de solubilités dans un solvant donné.
- Identifier l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires, identifier la possibilité de développement de liaisons hydrogène intramoléculaires.
- Reconnaître sur un spectre infra-rouge des groupements OH liés (associés par liaisons hydrogène).

- Pouvoir citer quelques exemples de solvants polaires-protiques, polaires-aprotiques et apolaires.
- À partir de la structure d'une molécule, prévoir la nature du solvant correspondant (polaire protique, polaire aprotique ou apolaire).
- Prévoir ou expliquer la miscibilité (ou la non miscibilité) de deux solvants dans un cas simple, à partir de la structure des molécules constituant chacun des deux solvants.
- Estimer la constante de cellule d'un conductimètre à partir d'une mesure de conductance et de la valeur tabulée de la conductivité (solutions de chlorure de potassium).
- Justifier simplement que les ions les plus mobiles en solution aqueuse sont les ions H_3O^+ et HO^-.
- Appliquer la relation de KOHLRAUSCH avec un système cohérent d'unités.

MOTS-CLÉS

- constante diélectrique
- moment dipolaire
- interaction ion/dipôle
- polarisabilité
- moment dipolaire induit
- interaction dipôle permanent/dipôle permanent
- interaction dipôle permanent/dipôle induit
- interaction dipôle instantané/dipôle instantané
- rayon de VAN DER WAALS
- liaison hydrogène
- solvant polaire-protique
- solvant polaire-aprotique
- solvant apolaire
- solvant dissociant
- pouvoir ionisant
- solvatation
- électrolyte fort ou faible
- miscibilité des solvants
- conductivité d'un électrolyte
- solvant vert
- extraction liquide/liquide
- coefficient de partage
- recristallisation
- chromatographie
- adsorption
- phase mobile/stationnaire
- solvant éluant
- rapport frontal
- transfert de phase.

Activité documentaire : effluents industriels

Parmi les multiples processus industriels, certains comme le traitement de surfaces sont les plus consommateurs et pollueurs d'eau. Des processus variés de décontamination sont prévus, mais les contraintes en terme de coûts deviennent très importantes, et il est nécessaire de développer de nouveaux modes de traitement.

Le traitement de surface, rejets et pollution

Évaluation du degré de pollution d'un effluent

Définition

Un traitement de surface est un procédé industriel appliqué sur un matériau pour lui conférer des propriétés spécifiques, sans changer ses propriétés intrinsèques.

À titre d'exemple, le traitement de surface peut être un traitement chimique visant à modifier l'aspect d'une surface par synthèse ou dépôt d'un revêtement (décoration, lutte contre la corrosion, fonction anti-usure...). Une industrie procédant à un traitement de surface produit des rejets sous forme de solutions aqueuses (effluents) qui doivent être traités. Ces rejets sont essentiellement issus de processus de rinçage, et peuvent se révéler complexes d'un point de vue composition chimique.

Le traitement de surface a lieu principalement dans les secteurs de l'automobile, des télécommunications, de l'électronique, de l'aéronautique, de la bijouterie ou de la quincaillerie. Un atelier de traitement de surface est constitué par une suite de cuves (chaîne de production). Ces cuves permettent le traitement à proprement parler, ou bien le rinçage à l'issue du traitement. Les effluents rejetés contiennent de nombreuses substances toxiques : acides, bases, ions métalliques, ions cyanure, ions fluorure, matières phosphorées ou azotées. À titre d'exemple, l'industrie aéronautique utilise fréquemment le processus de chromatation des pièces métalliques afin de protéger les pièces métalliques de la corrosion. La technique consiste à immerger une pièce métallique (zinc, aluminium, alliages...) dans une solution acide contenant des ions Cr(VI) (utilisation d'une solution contenant de l'acide chromique H_2CrO_4). Le métal immergé se dissout (sur une épaisseur de l'ordre de $2\ \mu m$) et se redépose sous forme d'un solide complexe constitué de cations métalliques (Zn^{2+}, Al^{3+}...), de chrome(III) et d'anions présents dans le milieu.

De nombreux articles proposent des équations de réaction pour expliquer la formation de cette couche de structure complexe, sans que le phénomène ne soit expliqué de façon certaine. Cette couche ressemble à un gel mou et gélatineux quand elle se forme. Le séchage permet un important durcissement de ce film protecteur, qui possède alors d'importantes propriétés hydrophobes et protège la pièce métallique des phénomènes de corrosion. Les polluants les plus toxiques (ions cyanure, chrome(VI)...) sont traités de façon particulièrement contrôlée. Les principales pollutions d'un effluent sont évaluées par la DCO (ou le COT) et la DBO, qui sont d'autant plus élevées de l'effluent est pollué (et donc que l'effluent est à traiter).

- **DCO** : *demande chimique en oxygène*. Cette grandeur permet d'apprécier la concentration en matière organique ou minérale dissoute (ou en suspension dans l'eau), en indiquant la quantité de dioxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. D'un point de vue pratique, elle est mesurée à l'occasion d'une oxydation du milieu à analyser par une solution de dichromate de potassium (à reflux pendant deux heures). La DCO est systématiquement utilisée pour indiquer le degré

de pollution d'un effluent. Une DCO importante peut provenir de la présence dans l'eau d'huiles, de solvants, de matières phosphorées, azotées, d'ions cyanure CN^- ou encore d'ions fluorure F^-.

- **DBO** : *demande biologique en oxygène*. On utilise généralement la **DBO**$_5$ (ou demande biologique à 5 jours). Elle est mesurée par la consommation en dioxygène à 20 °C, à l'obscurité et pendant cinq jours d'incubation d'un échantillon. Elle mesure l'oxydation biologique de certaines matières organiques.

La DCO et la DBO sont des mesures complémentaires car la DCO renseigne sur la totalité des matières oxydables, sans donner de renseignement sur leur biodégradabilité. La DBO permet d'évaluer la quantité de matière biodégradable d'un effluent. Le rapport DCO/DBO permet de qualifier la biodégradabilité d'un effluent. Ainsi lorsque le rapport est inférieur à 2, l'effluent est facilement biodégradable tandis que lorsque le rapport est supérieur à 4, l'effluent est dit difficilement biodégradable. Les techniques de dépollution sélectionnées devront tenir compte de la nature (biodégradable ou non) des éventuels polluants de l'effluent. Les normes de rejets d'effluents en terme de DCO ou de DBO proposent des limites admissibles : DCO inférieure à $120\ \mathrm{mg{\cdot}L^{-1}}$ et DBO inférieure à $30\ \mathrm{mg{\cdot}L^{-1}}$.

- **COT** : *carbone organique total*. Cette grandeur apprécie la concentration en matières organiques. Il s'agit d'un critère de pollution mesurant les composés organiques présents dans une eau.

Mesure expérimentale du COT

Le COT est mesuré expérimentalement en routine de façon simple. Il existe plusieurs modes de mesures. Une première méthode consiste à oxyder tous les éléments carbonés en dioxyde de carbone CO_2 dans un four chauffé entre 900 et 1000 °C en présence de catalyseurs. Le dioxyde de carbone formé est dosé dans un analyseur infra-rouge (qui mesure l'intensité de l'absorption infra-rouge de l'échantillon, à une longueur d'onde caractéristique d'une vibration du dioxyde de carbone). Le résultat est proposé en mg de carbone par litre d'eau. Ce processus d'oxydation à chaud est privilégié lorsque l'échantillon est riche en molécules organiques complexes.

Pour des effluents plus propres, et afin d'éviter l'utilisation d'un four, il existe un procédé d'oxydation à froid. En effet, l'utilisation d'un four pose de problèmes techniques importants (et des soucis de maintenance des installations). Le four s'encrasse rapidement, les sels minéraux formés au cours de la dégradation sont à l'origine de phénomènes importants de corrosion. L'oxydation à froid propose de coupler une oxydation chimique (par le persulfate de calcium) et une irradiation sous lumière ultra-violette. La technique d'oxydation à froid se révèle moins efficace dans le cas de molécules organiques à longue chaîne carbonée. Une dernière méthode (optique) totalement différente est rencontrée. Elle utilise l'absorption de radiations ultra-violettes par les molécules organiques dispersées dans une phase aqueuse. L'irradiation des effluents aqueux a lieu pour une longueur d'onde égale à $\lambda = 254\ \mathrm{nm}$, choisie car elle correspond à une absorption d'un grand nombre de molécules organiques. Cette dernière méthode est qualifiée de méthode alterna-

tive, car elle est moins fiable que les deux premières méthodes. En effet, certaines molécules organiques n'absorbent pas dans le domaine UV.

Méthode classique de traitement des eaux usées

On distingue généralement quatre grands types d'eaux usées ou d'effluents à traiter : eaux acides, eaux basiques, eaux chromées, eaux cyanurées. Les eaux acides et basiques sont regroupées (on parle d'effluents acido-basiques).

Schéma général du traitement

Les effluents subissent une décyanuration et une déchromatation. La méthode de traitement suivante est un traitement par insolubilisation ou précipitation chimique. L'objectif est de récupérer les principaux polluants sous forme solide. Le schéma est résumé à la figure 5.23.

FIGURE 5.23 – Méthode de traitement par insolubilisation

Décyanuration par oxydation

Les ions cyanure d'une eau polluée sont éliminés par oxydation. L'oxydation des cyanure CN^- s'effectue en deux étapes : transformation des ions cyanure en ions cyanate CNO^- très peu toxiques, puis décomposition à l'état de diazote N_2(g) et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-. Les oxydants utilisés sont des composés chlorés (dichlore gazeux ou ions hypochlorite ClO^-), ou bien des peracides (on utilise fréquemment l'acide monopersulfurique H_2SO_5 appelé acide de CARO, ou l'un de ses

sels comme le persulfate de sodium ou d'ammonium). Les bilans d'oxydation par les ions hypochlorite s'écrivent :

$$CN^- + ClO^- + H_2O = CNCl + 2\ HO^-$$
$$CNCl + 2\ HO^- = CNO^- + Cl^- + H_2O.$$

La réaction est complète au bout de 30 minutes de traitement à pH compris entre 10 et 12. L'oxydation est poursuivie par le processus :

$$2\ CNO^- + 3\ ClO^- + H_2O = 2\ HCO_3^- + N_2\ (g).$$

Déchromatation par réduction

Le but du traitement est de réduire le chrome(VI) très toxique en chrome(III) moins toxique qui sera éliminé par précipitation de $Cr(OH)_3$(s) à pH supérieur à 8,5. La réduction peut être obtenue par deux méthodes :

- utilisation de l'anhydride sulfureux et des dérivés (sulfite de sodium Na_2SO_3, hydrogénosulfite de sodium $NaHSO_3$) ;
- utilisation du sulfate ferreux ou de fer métallique.

Dans le cas de l'utilisation de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^-, le bilan s'écrit :

$$H_2Cr_2O_7 + 3\ HSO_3^- + 6\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ HSO_4^- + 4\ H_2O$$

et dans le cas de l'utilisation de sulfate ferreux (sulfate de fer(II)), le bilan de la réduction s'écrit :

$$H_2Cr_2O_7 + 6\ Fe^{2+} + 12\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O.$$

Les réactions de réduction sont menées en milieu acide.

Précipitation

L'objectif est de provoquer l'insolubilisation des différents polluants contenus dans l'effluent à traiter. Le pH est adapté aux alentours de 8,5. Cette valeur permet la précipitation de nombreux cations sous forme d'hydroxydes métalliques solides. L'effluent est alors acheminé vers un décanteur où les solides sont séparés par gravité. On peut procéder selon les besoins à plusieurs précipitations successives, à des pH échelonnés, s'il existe des hydroxydes possédant des zones d'existence en pH suffisamment différentes. Les ions flurorure sont éliminés par ajout d'ions Ca^{2+} (introduits sous forme de chaux éteinte $Ca(OH)_2$(s)) et précipitation du fluorure de calcium CaF_2(s). On obtient alors une concentration résiduelle en ions fluorure de l'ordre de 15 à 30 $mg{\cdot}L^{-1}$ et un milieu basique. Les ions phosphate PO_4^{3-} (ou hydrogénophosphate HPO_4^{2-}) sont aussi éliminés par ajout d'ions Ca^{2+} (introduits sous forme de chaux éteinte $Ca(OH)_2$(s)). On observe alors la précipitation :

$$3\ HPO_4^{2-} + 5\ Ca^{2+} + 4\ HO^- = Ca_5(OH)(PO_4)_3\ (s) + 3\ H_2O.$$

Pour un pH supérieur à 9, le précipité formé est $Ca_3(PO_4)_2$(s). La concentration résiduelle en ions phosphate est de l'ordre de $1\ mg{\cdot}L^{-1}$. Une variante possible consiste à ajouter des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} qui précipitent en milieu phosphate sous forme $Al(PO_4)$(s) ou $Fe(PO_4)$(s) à l'état colloïdal. Les solides sont éliminés par adsorption sur des hydroxydes métalliques solides. La méthode présentée permet de transformer un effluent de DCO comprise entre 70 et $300\ mg{\cdot}L^{-1}$ à une eau de DCO comprise entre 15 et $150\ mg{\cdot}L^{-1}$. La DCO obtenue est encore trop élevée, et une purification complémentaire est nécessaire.

Décontamination par adsorption

Présentation de la technique

Le principe de cette décontamination, qui fait généralement suite au processus classique de précipitation des polluants, est de fixer les polluants sur un matériau solide (adsorbant). La technique utilisée est un partage du polluant (adsorbat) entre la solution aqueuse et le matériau solide (adsorbant). On recherche évidemment un partage le plus en faveur possible d'un polluant fixé à la surface du solide. La nature de l'adsorbant est variable. Il existe des résines organiques capables d'interagir aussi bien avec des ions métalliques, des colorants ou des molécules aromatiques. Le problème posé par ces résines est le coût élevé, d'où la mise en œuvre de recherches permanentes dans ce domaine.

Mise en œuvre de la décontamination

Le procédé consiste à procéder à une oxydation chimique avant passage de l'eau sur adsorbant type charbon actif ou substance dérivée de la lignine. L'étape d'oxydation préalable permet de dégrader certaines substances organiques, par utilisation d'un oxydant type ozone O_3. La technique d'adsorption la plus utilisée est la méthode en batch. Elle consiste à introduire dans un réacteur un volume défini de solution à traiter, préoxydée par l'ozone, et une masse donnée d'adsorbant dans des conditions testées (pH, température, agitation) afin de maximiser la purification de l'eau. La séparation solution/adsorbant est effectuée par simple filtration, ou par centrifugation si la granulométrie de l'adsorbant ne permet pas son isolement par filtration.

Cyclodextrines

Des recherches actuelles s'intéressent à une voie alternative et à l'utilisation d'un nouveau support permettant l'adsorption de polluants. Les cyclodextrines sont étudiées. Elles appartiennent à une famille d'oligosaccharides issus de la dégradation enzymatique de l'amidon (voir figure 5.24).

FIGURE 5.24 – Cyclodextrine

Les cyclodextrines existent sous forme d'anneaux (comme dans la figure précédente) ou encore « d'abat-jour » (voir figure 5.25). Elles présentent alors une cavité hydrophobe possédant un caractère apolaire et une zone externe fortement hydrophile.

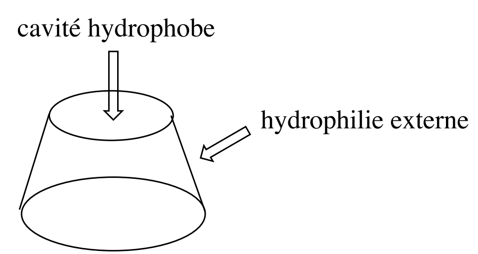


FIGURE 5.25 – Structure d'une cyclodextrine

Les cyclodextrines se comportent comme des molécules-cages capables d'emprisonner de façon réversible des molécules, macromolécules ou ions (formation de complexes d'inclusion, phénomène d'encapsulation). Ce point est illustré à la figure 5.26 de façon schématique (piégeage d'un fongicide cancérigène fortement polluant).

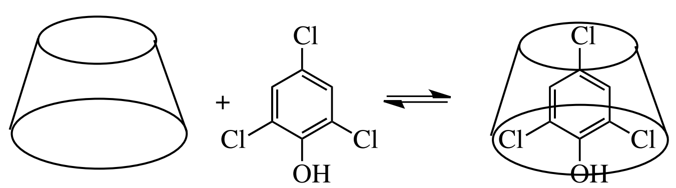


FIGURE 5.26 – Piégeage d'un fongicide dans une cyclodextrine

Les cyclodextrines sont des candidats potentiels au piégeage de polluants présents dans les effluents. Afin de leur conférer la propriété d'adsorbant, les cyclodextrines sont réticulées, c'est-à-dire que des liaisons sont établies afin de relier les unités

cyclodextrines les unes aux autres. On observe alors la formation d'un système macromoléculaire dont les propriétés dépendent du taux de réticulation (nombre de jonctions entre unités cyclodextrines). Les cyclodextrines réticulées sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants courants.

S'ENTRAINER

TESTEZ-VOUS

1. Entre le méthane CH_4 et le bromométhane CH_3Br, quelle interaction de VAN DER WAALS ne se développe pas ?

A ❑ Interaction de type KEESOM

B ❑ Interaction de type DEBYE

C ❑ Interaction de type LONDON

2. Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie d'une interaction de VAN DER WAALS ?

A ❑ quelques $kJ{\cdot}mol^{-1}$

B ❑ quelques 10 $kJ{\cdot}mol^{-1}$

C ❑ quelques 100 $kJ{\cdot}mol^{-1}$

3. Il peut se développer une liaison hydrogène entre le méthane CH_4 et l'eau H_2O.

A ❑ vrai

B ❑ faux

4. Il peut se développer une liaison hydrogène entre l'ammoniac NH_3 et l'eau H_2O.

A ❑ vrai

B ❑ faux

5. Dans la série HCl, HBr, HI, quelle est *a priori* la molécule la plus polarisable ?

A ❑ HCl

B ❑ HBr

C ❑ HI

6. En spectroscopie infra-rouge, lorsqu'un groupement OH établit des liaisons hydrogène (OH lié) on observe :

A ❑ un élargissement de la bande d'absorption par rapport à la situation sans liaison hydrogène

B ❑ un rétrécissement de la bande d'absorption par rapport à la situation sans liaison hydrogène

C ❑ une perte d'intensité de la bande d'absorption par rapport à la situation sans liaison hydrogène

7. La cyclohexanone est un solvant :

A ❑ polaire, protique

B ❑ polaire, aprotique

C ❑ apolaire

8. L'eau est un solvant :

A ❑ polaire, protique

B ❑ polaire, aprotique

C ❑ apolaire

9. Le benzène est un solvant :

A ❑ polaire, protique

B ❑ polaire, aprotique

C ❑ apolaire

10. Un solvant polaire protique :

A ❑ solvate toutes choses égales par ailleurs (taille et valeur absolue des charges des ions) mieux les cations que les anions

B ❑ solvate toutes choses égales par ailleurs (taille et valeur absolue des charges des ions) mieux les anions que les cations

C ❑ ne solvate ni les anions ni les cations

5.1 Étude d'une oxydation (★★)

Nous étudions dans cet exercice l'oxydation du diphénylméthanol par les ions hypochlorite ClO^-, dont le bilan s'écrit :

$$(C_6H_5)_2CHOH + ClO^{\ominus} = (C_6H_5)_2C{=}O + Cl^{\ominus} + H_2O$$

L'ion hypochlorite est présent en phase aqueuse. Le diphénylméthanol est introduit solubilisé dans l'éthanoate d'éthyle (solvant organique).

1. ❑ Comment expliquer la grande solvatation des ions hypochlorite dans l'eau ?

2. Justifier le choix du solvant organique retenu : pourquoi ne pas avoir choisi un solvant organique de type alcool ?

3. Le mélange de la solution d'ions hypochlorite et de la solution de diphénylméthanol ne permet pas de réaliser la réaction. Fournir une explication. On ajoute de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, dont la formule s'écrit : $(C_4H_9)_4N^+$, HSO_4^-.

4. Pourquoi la solvatation de l'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$ est-elle notable dans chacun des deux solvants ? Quelles sont les conséquences sur la solubilité de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ?

5. On constate après l'ajout de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium que la réaction d'oxydation a effectivement lieu. Proposer une explication. Quel est le rôle de l'ion tétrabutylammonium ?

La progression de la réaction d'oxydation est suivie en effectuant plusieurs chromatographies sur couche mince. La phase stationnaire est constituée de silice. La première analyse est réalisée à partir de la solution de diphénylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle : la solution est prélevée à l'aide d'un capillaire puis est déposée sur la plaque chromatographique. La deuxième analyse est réalisée 30 minutes après l'ajout de la solution aqueuse d'ions hypochlorite et de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium : la solution est prélevée dans la phase organique à l'aide d'un capillaire puis est déposée sur la plaque chromatographique. L'éluant est constitué par un mélange éthanoate d'éthyle-éther de pétrole (80 % - 20 %). On observe une tache unique dans chacun de deux cas, avec un rapport frontal supérieur dans le deuxième cas.

6. À l'occasion d'une CCM, de quels paramètres dépend la valeur du rapport frontal ?

7. Comment interpréter ici l'ordre des rapports frontaux ?

5.2 Solubilité de différents gaz (★)

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité *s* de plusieurs gaz dans l'eau à 20 °C, exprimée en $mol{\cdot}L^{-1}$, sous la pression atmosphérique.

gaz	H_2	CH_4	C_2H_6
s	$8,0.10^{-4}$	$1,5.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$

1. Comment peut-on interpréter l'évolution constatée ?

On indique ci-après les valeurs de la solubilité s de deux gaz triatomiques dans l'eau, exprimée en mol·L^{-1}, sous la pression atmosphérique.

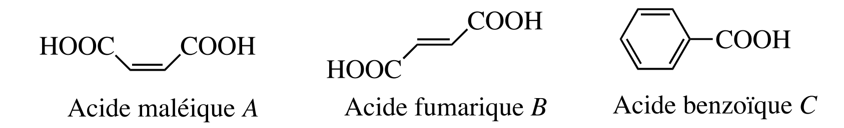
gaz	CO_2	SO_2
s	$3,8.10^{-2}$	$1,77$

2. Comment peut-on interpréter l'importante différence observée ?

3. Cette même solubilité s est égale à 31,1 mol·L^{-1} dans le cas de l'ammoniac NH_3. Comment expliquer une valeur aussi importante de la solubilité comparée aux valeurs précédemment rencontrées dans l'exercice ?

5.3 Recristallisation (d'après Centrale-Supélec) (★★)

L'objectif de cet exercice est de purifier un échantillon solide d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau. Le solide étudié contient essentiellement de acide fumarique et peut contenir de petites quantités d'acide maléique ou d'acide benzoïque.



Acide maléique A — Acide fumarique B — Acide benzoïque C

1. Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant. Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies à la fin de l'exercice. Ces solubilités seront considérées comme indépendantes de la présence d'autres espèces dissoutes, elles évaluent la quantité de matière de chacune des substances que l'on peut dissoudre par litre de solvant.

2. Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble ? On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique.

3. Calculer V_{min}, le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C (373 K).

4. Avec ce volume V_{min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C (298 K). Cet acide obtenu est-il pur ?

5. Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{min} ?

On envisage désormais la recristallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique.

6. À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume V_{min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

Données : Solubilités s exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

	Acide *A*	Acide *B*	Acide *C*
298 K	790	7,0	2,4
373 K	4000	100	75

5.4 Températures de changement d'état (★)

On indique ci-après les valeurs de températures d'ébullition de composés non polaires :

Corps	H_2	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2
T / K	20	77	90	85	238	331

1. Interpréter l'évolution constatée.

On indique ci-après les valeurs de températures d'ébullition de composés polaires de taille comparable :

Composé	PH_3	H_2S
T / K	185	212

2. Interpréter l'évolution constatée, connaissant la valeur des moments dipolaire de chacune des substances : 0,55 D (PH_3) et 0,97 D (H_2S).

3. Parmi la liste de substances suivante : hélium He, argon Ar, méthane CH_4, acide éthanoïque CH_3COOH, identifier la substance possédant la température de fusion la plus basse et la substance possédant la température de fusion la plus haute. Justifier simplement.

4. La température de fusion du (E)-1,2-dichloroéthène est égale à $T = 321{,}7$ K, tandis que la température de fusion du (Z)-1,2-dichloroéthène est égale à $T = 342{,}1$ K. Justifier cette différence (la nomenclature Z/E a été vue en terminale).

5.5 Conductivité dans le solvant eau, mesure de constantes d'équilibre (★)

1. On utilise dans cette question de l'eau pure à 25 °C. Cette eau pure est le siège d'un équilibre chimique appelé *autoprotolyse de l'eau*, de constante d'équilibre K_e :

$$2\ H_2O\ (\ell) \quad = \quad H_3O^+\ (aq) \quad + \quad HO^-\ (aq).$$

Un conductimètre permet de mesurer la conductivité de cette eau : $\sigma = 5{,}5.10^{-6}$ S·m^{-1}. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_e à 25 °C (on parle de *produit ionique de l'eau*).

2. On introduit à 25 °C dans de l'eau pure de l'acide fluorhydrique HF, de concentration initiale $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Une réaction acido-basique a lieu avec l'eau, jusqu'à aboutir à un état d'équilibre décrit par l'équation-bilan :

$$HF\ (aq) \quad + \quad H_2O\ (\ell) \quad = \quad H_3O^+\ (aq) \quad + \quad F^-\ (aq).$$

On mesure la conductivité σ de la solution à l'équilibre à 25 °C : $\sigma = 90.10^{-3}$ S·m^{-1}. La constante d'équilibre associée à cette équation-bilan est notée K_A. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_A à 25 °C.

3. On introduit à 25 °C dans de l'eau pure un excès de sulfate de plomb $PbSO_4$(s). Une réaction de solubilisation partielle dans l'eau est observée, jusqu'à aboutir à un état d'équilibre décrit par l'équation-bilan :

$$PbSO_4\ (s) \quad = \quad Pb^{2+} \quad + \quad SO_4^{2-}.$$

On mesure la conductivité σ de la solution à l'équilibre à 25 °C : $\sigma = 49{,}9.10^{-4}$ S·m^{-1}. La constante d'équilibre associée à l'équation-bilan de solubilisation du sulfate de plomb dans l'eau est notée K_s. Calculer la valeur de cette constante d'équilibre K_s à 25 °C, puis la valeur de p$K_s = -\log(K_s)$.

Données : conductivités ioniques molaires équivalentes limites λ_i^0 à 25 °C :

Ion	H_3O^+	HO^-	F^-	$Pb^{2+}/2$	$SO_4^{2-}/2$
λ_i^0 / S·m^2·mol^{-1}	350.10^{-4}	198.10^{-4}	55.10^{-4}	$69{,}5.10^{-4}$	$79{,}8.10^{-4}$

5.6 Variation de la conductivité molaire avec la concentration (★★)

La conductivité σ de l'électrolyte acide chlorhydrique en solution dans l'eau a été mesurée à différentes concentrations. Les résultats sont résumés ci-dessous :

Concentration / mol·L^{-1}	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}
Conductivité / 10^{-3} S·m^{-1}	21,15	42,15	207,9	412,0	1995,5

1. Pour chaque valeur de la concentration c, calculer la conductivité molaire Λ de l'électrolyte définie par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c}.$$

On prendra garde de choisir un système d'unités cohérent pour les longueurs qui apparaissent à la fois dans la conductivité σ et dans la concentration molaire c.

2. Tracer la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la concentration. Quelle est la conductivité molaire à dilution infinie, c'est-à-dire extrapolée pour des solutions de concentration nulle ?

La dépendance linéaire de la conductivité molaire avec la racine carrée de concentration est connue sous le nom de loi de KOHLRAUSCH.

5.7 Conductimétrie (★★)

Une cellule conductimétrique est remplie à $T = 20$ °C d'une solution de chlorure de potassium 0,1 mol·L^{-1} . La résistance mesurée est de 24,36 Ω. La conductivité du chlorure de potassium dans les conditions de l'expérience est égale à 1,167 Ω^{-1}·m^{-1}. La conductivité de l'eau pure est égale à $7{,}5.10^{-6}$ Ω^{-1}·m^{-1}. Une solution d'acide acétique de concentration 10^{-2} mol·L^{-1} étudiée avec la cellule précédente présente un résistance de 1982 Ω.

1. Calculer la constante de la cellule conductimétrique utilisée.

2. Calculer la conductivité de la solution d'acide acétique étudiée due à l'ionisation de l'acide acétique.

3. Calculer la conductivité molaire Λ de la solution d'acide acétique étudiée. Celle-ci est définie par $\Lambda = \dfrac{\sigma}{c}$.

4. Comparer et expliquer le résultat obtenu à la question **3.** avec la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte ($H^+ + CH_3COO^-$) :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{H_3O^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-} = 39{,}1.10^{-3}\ \Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}.$$

5.8 Effet de la température sur la conductivité des électrolytes (★★★)

Dans le tableau ci-dessous figure la conductivité des solutions de chlorure de potassium de concentration 0,1 $mol\cdot L^{-1}$ à différentes températures.

Température / °C	0	5	10	15	20	25	30	35
Conductivité / 10^{-3} $S\cdot cm^{-1}$	7,15	8,22	9,33	10,48	11,67	12,88	14,12	15,39

D'autre part, la dépendance de la viscosité de l'eau avec la température est donnée dans le tableau suivant :

Température / °C	0	10	20	30	40
Viscosité / $\mu Pa\cdot s$	1793	1309	1006	800	657

Les effets de freinage dus aux frottements sont représentés dans un fluide par la grandeur η appelée viscosité dynamique. Une sphère de rayon r se déplaçant à vitesse constante v subit de la part du solvant une force de freinage de module $6\pi r\eta v$

1. Montrer que la mobilité u d'un ion de charge ze, modélisé par une sphère de rayon r s'exprime en fonction de la charge ze, du rayon r de l'ion et de la viscosité η du solvant.

2. Tracer les courbes représentant le logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température thermodynamique et le logarithme de la conductivité σ de la solution de chlorure de potassium toujours en fonction de l'inverse de la température. Déterminer la pente dans chaque cas.

3. Conclure quant à la nature du facteur qui semble déterminant pour expliquer le rôle de la température sur la conductivité des électrolytes.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.A ; 2.A ; 3.B ; 4.A ; 5.C ; 6.A ; 7.B (il y a dans la cyclohexanone une fonction cétone associée à un fort moment dipolaire, il n'y a pas d'hydrogène notablement acide) ; 8.A ; 9.C ; 10.B.

5.1 Étude d'une oxydation

1. Les ions hypochlorite sont des anions : l'interaction entre les ions et les molécules polaires (comme l'eau) sont des interactions attractives qui favorisent la solvatation. En outre, l'atome d'oxygène chargé négativement dans les ions hypochlorite permet l'établissement de liaisons hydrogène avec le solvant H_2O. Ce dernier point favorise fortement la solvatation en phase aqueuse.

2. Le rôle du solvant est de mettre en contact les réactifs, mais il ne doit pas réagir lui-même. Un solvant organique de type alcool aurait pu réagir avec l'agent oxydant.

3. Le mélange de la solution d'ions hypochlorite et de la solution de diphénylméthanol ne permet pas de réaliser la réaction car la phase aqueuse et la phase organique (solvant éthanoate d'éthyle) sont largement non miscibles. Il existe ainsi deux phases distinctes : l'une contient l'alcool Ph−CHOH−Ph et l'autre contient les ions hypochlorite. Une éventuelle réaction ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre les deux phases, limitant largement le succès de la réaction.

4. L'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$ est un cation : l'interaction entre les ions et les molécules fortement polaires (comme l'eau) sont des interactions attractives qui favorisent la solvatation. Par ailleurs, l'existence de chaînes carbonées (domaines apolaires) favorise la solvatation en phase organique. Ainsi, l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium possède une solubilité notable à la fois dans l'éthanoate d'éthyle et dans l'eau.

5. L'ion tétrabutylammonium est un agent de transfert de phase, le processus engagé ici est une catalyse par transfert de phase. L'ion tétrabutylammonium présent en phase aqueuse est susceptible de gagner la phase organique sous forme électriquement neutre. Il s'associe par exemple à un ion hypochlorite. Il est ainsi possible de solubiliser des ions hypochlorite en phase organique, sous forme $(C_4H_9)_4N^+$, ClO^-. L'agent oxydant et l'alcool Ph−CHOH−Ph sont désormais présents dans une même phase, la réaction devient possible.

6. La valeur du rapport frontal dépend de la nature de la substance analysée déposée sur la phase stationnaire (en particulier de sa polarité), de la phase stationnaire retenue (polaire ou apolaire) et du solvant éluant (polaire ou apolaire, bon ou mauvais solvant de la substance déposée sur la phase stationnaire).

7. La molécule possédant la fonction cétone est plus mobile sur la phase stationnaire que la molécule possédant la fonction alcool. Ce résultat est expliqué par une adsorption sur la phase stationnaire plus efficace dans le cas de l'alcool. En effet, l'alcool est susceptible d'établir de fortes interactions attractives par liaisons hydrogène (le groupement -OH est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène).

5.2 Solubilité de différents gaz

1. L'évolution constatée est directement corrélée à la taille des molécules. Plus la molécule est volumineuse, plus elle est polarisable, et plus les interactions de VAN DER WAALS (type DEBYE et LONDON)

qu'elles sont susceptibles d'établir avec l'eau sont intenses. La solubilité la plus importante est rencontrée lorsque la molécule établit les interactions attractives les plus importantes avec le solvant.

2. Il est crucial de remarquer que la structure spatiale du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre sont différentes. La molécule de dioxyde de carbone est linéaire, tandis que la molécule de dioxyde de soufre est coudée. Ainsi, le dioxyde de carbone est une molécule apolaire tandis que le dioxyde de soufre est une molécule polaire. Les interactions entre molécules polaires sont des interactions attractives importantes. Dans le cas de la solubilisation du dioxyde de soufre dans l'eau, il se développe un système d'interactions attractives de type dipôle/dipôle entre le dioxyde de soufre et l'eau, favorisant largement la solubilité dans l'eau.

3. Le cas de l'ammoniac retient l'attention, avec une solubilité très importante. Il se développe lors de l'introduction de l'ammoniac dans l'eau un système d'interactions attractives très importantes entre les molécules d'ammoniac et les molécules d'eau. Ces interactions attractives sont des liaisons hydrogène très nombreuses : les molécules d'eau et les molécules d'ammoniac sont à la fois capables de fournir et d'accepter des liaisons hydrogène.

5.3 Recristallisation

1. Un solide à purifier est solubilisé dans un minimum de solvant chaud. Une filtration à chaud élimine les éventuelles impuretés insolubles à chaud. Le liquide chaud refroidit et le produit solide réapparaît à froid (il recristallise). Il peut être isolé par essorage. Notons qu'en chimie organique, un essorage et une filtration sont un seul et même processus expérimental, mais on réserve le terme essorage à une manipulation visant à récupérer le solide et le terme filtration à une manipulation visant à récupérer le liquide. Le solide apparu après recristallisation est de pureté supérieure au solide initial : outre les impuretés insolubles à chaud qui ont été éliminées par filtration, les impuretés solubles à froid demeurent dans le solvant lors du refroidissement.

2. De façon générale, la présence de groupements susceptibles d'établir des liaisons hydrogène accroît la solubilité d'une espèce dans l'eau. La valeur du moment dipolaire est aussi un paramètre à considérer, tout comme la taille de la molécule et la cohésion de l'état solide que l'on cherche à dissoudre. Dans le cas des acides maléique et fumarique, la valeur du moment dipolaire est différente : la molécule d'acide maléique possède un moment dipolaire plus important que la molécule d'acide fumarique (ce dernier possède un centre de symétrie conduisant à la nullité du moment dipolaire global). Le caractère polaire de l'acide maléique est un argument en faveur de sa plus importante solubilité dans l'eau. La capacité à établir des liaisons hydrogène dans l'eau est différente suivant que l'on étudie l'acide fumarique ou l'acide maléique. En effet, l'acide maléique peut établir des liaisons hydrogène intramoléculaire (et par conséquent moins de liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'eau). Ce dernier point est un argument en faveur de la moins importante solubilité dans l'eau de l'acide maléique. On observe expérimentalement le contraire, ce qui signifie que l'argument avancé à propos de l'établissement de liaisons hydrogène dans l'eau n'est pas décisif. En effet, l'influence des liaisons hydrogène sur la solvatation n'est pas le seul point à prendre en compte, il faut aussi étudier la cohésion de l'état solide que l'on cherche à dissoudre. Ainsi, la cohésion du solide acide fumarique (qui crée des liaisons hydrogène intermoléculaires entre molécules d'acide) est *a priori* plus forte que la cohésion du solide acide maléique (qui développe des liaisons hydrogène intramoléculaires). Ce dernier aspect qui va dans le sens d'une plus faible solubilité de l'acide fumarique semble être déterminant si on considère les valeurs numériques fournies pour les solubilités des deux acides.

3. Le volume $V_{\text{min},1}$ d'eau nécessaire pour dissoudre 10,0 g d'acide fumarique est égal à 100 mL. Le volume $V_{\text{min},2}$ d'eau nécessaire pour dissoudre 1,0 g d'acide maléique est égal 0,25 mL. Pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C, il convient d'utiliser le volume d'eau égal à $V_{\text{min}} = \max\left[V_{\text{min},1}, V_{\text{min},2}\right] = 100$ mL.

4. Avec ce volume V_{min} d'eau, la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C est égale à $10,0 - 7,0 \times 0,1 = 9,3$ g. L'acide maléique demeure totalement solubilisé dans l'eau (la solubilité est égale à 790 g·L^{-1}). L'acide fumarique obtenu après recristallisation est effectivement pur.
5. Plus le volume d'eau est important, plus la quantité d'acide fumarique perdue sera grande (au cours du refroidissement, une partie de l'acide fumarique demeure dans l'eau).
6. L'acide benzoïque doit demeurer totalement dans l'eau lorsque le liquide refroidit jusqu'à 25 °C. Il convient d'utiliser une masse m d'acide benzoïque telle que :

$$m < 0{,}24 \text{ g.}$$

5.4 Températures de changement d'état

1. L'évolution constatée est directement corrélée à la taille des molécules diatomiques. Plus la molécule est volumineuse, plus elle est polarisable, et plus les interactions de VAN DER WAALS (type LONDON) qu'elles sont susceptibles d'établir entre elles sont intenses. Les interactions entre molécules sont à l'origine de la cohésion de la substance : plus les interactions sont importantes et plus l'énergie à fournir pour rompre cette cohésion est importante. On note ainsi des températures d'ébullition d'autant plus importantes que les interactions entre molécules sont intenses.
2. Les molécules H_2S sont plus polaires que les molécules PH_3. Les interactions attractives sont plus intenses dans le cas des molécules H_2S que dans le cas des molécules PH_3 (interactions engageant un dipôle permanent). Les interactions entre molécules sont à l'origine de la cohésion de la substance : plus les interactions sont importantes et plus l'énergie à fournir pour rompre cette cohésion est importante. On note ainsi des températures d'ébullition d'autant plus importantes que les interactions entre molécules sont intenses.
3. La substance possédant la température de fusion la plus basse correspond à la molécule qui établit les interactions attractives les moins intenses avec les molécules voisines. La substance possédant la température de fusion la plus haute correspond à la molécule qui établit les interactions attractives les plus intenses avec les molécules voisines. Ainsi, l'hélium qui est une substance monoatomique (de faible volume et donc faiblement polarisable), apolaire, établit de faibles interactions avec les molécules d'hélium voisines. La température de fusion sera la plus basse. L'acide éthanoïque est une molécule volumineuse (donc fortement polarisable), polaire, et pour laquelle on peut observer l'établissement de liaisons hydrogène. Les interactions entre molécules d'acide éthanoïque semblent les plus intenses : il s'agit que la substance qui possède la température de fusion la plus élevée.
4. La molécule (E)-1,2-dichloroéthène possède un centre de symétrie, qui permet de justifier la nullité du moment dipolaire. Au contraire, la molécule (Z)-1,2-dichloroéthène possède un moment dipolaire. Les interactions intermoléculaires seront donc *a priori* plus intenses entre molécules de (E)-1,2-dichloroéthène (interactions de VAN DER WAALS de type KEESOM ou DEBYE). Les interactions de VAN DER WAALS de type LONDON semblent comparables dans chacun des deux cas. Lorsque les interactions intermoléculaires sont les plus intenses, on observe une température de fusion plus élevée (il faut fournir une énergie plus importante pour provoquer le changement d'état).

5.5 Conductivité dans le solvant eau, mesure de constantes d'équilibre

1. La conductivité prend la forme :

$$\sigma = \lambda^0_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda^0_{HO^-}[HO^-]$$

en confondant la conductivité ionique molaire λ_i avec la conductivité ionique molaire limite λ_i^0.

Comme : $[H_3O^+] = [HO^-]$, il vient par conséquent :

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \frac{\sigma}{\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{HO^-}}.$$

Application numérique : $[H_3O^+] = [HO^-] = 1{,}0.10^{-4}$ mol·m^{-3} = $1{,}0.10^{-7}$ mol·L^{-1}. Il est alors possible de calculer :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{(c^\circ)^2} = 10^{-14}.$$

2. Avec la même approximation concernant les conductivités ioniques molaires et conductivités ioniques molaires limites, La conductivité prend la forme :

$$\sigma = \lambda^0_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda^0_{F^-}[F^-] \qquad \text{avec :} \qquad \left[H_3O^+\right] = [F^-].$$

Il vient donc :

$$[H_3O^+] = [F^-] = \frac{\sigma}{\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{F^-}}.$$

Application numérique : $[H_3O^+] = [F^-] = 2{,}2.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Il est alors possible de calculer :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]c^\circ} = \frac{[F^-]^2}{(c_0 - [F^-])\,c^\circ}.$$

Application numérique : $K_A = 6,3.10^{-4}$.

3. Avec la même approximation concernant les conductivités ioniques molaires et conductivités ioniques molaires limites, la conductivité prend la forme :

$$\sigma = 2\lambda^0_{Pb^{2+}/2}[Pb^{2+}] + 2\lambda^0_{SO_4^{2-}/2}[SO_4^{2-}] \qquad \text{avec :} \qquad [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}].$$

Il vient donc :

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{\sigma}{2\left(\lambda^0_{Pb^{2+}/2} + \lambda^0_{SO_4^{2-}/2}\right)}.$$

Application numérique : $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0{,}167.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Il est alors possible de calculer :

$$K_s = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{(c^\circ)^2}.$$

Application numérique : $K_s = 2,79.10^{-8}$ (p$K_s = -\log(K_s) = 7,6$).

5.6 Variation de la conductivité molaire avec la concentration

1. Les concentrations sont exprimées en mol·m^{-3}

Concentration / mol·m^{-3}	0,5	1	5	10	50
Conductivité molaire / 10^{-3} S·m^2·mol^{-1}	42,3	42,15	41,58	41,20	39,91

2. Le tracé de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la concentration donne une droite de façon approchée (coefficient de corrélation égal à 0,996). L'important est l'ordonnée à l'origine : c'est la conductivité molaire à dilution infinie. Pour l'électrolyte acide chlorhydrique.

$$\Lambda^\circ = 42{,}5.10^{-3}\ \text{S·m}^2\text{·mol}^{-1} = 425\ \text{S·cm}^2\text{·mol}^{-1}.$$

5.7 Conductimétrie

1. La constante de cellule K est le coefficient dimensionné, homogène à l'inverse d'une longueur qui relie la conductivité σ de la solution placée entre les électrodes et la conductance G mesurée par le conductimètre :

$$G = \frac{\sigma}{K} \qquad \text{soit } \textit{numériquement} \text{ pour } K : \qquad K = 1,167 \times 24,36 = 28{,}43 \text{ m}^{-1}$$

2. La conductivité de la solution est supposée être due d'une part aux ions déjà présents dans l'eau pure (H_3O^+ et OH^-) et d'autre part à ceux issus de l'ionisation de l'acide acétique. On suppose que ces contributions sont additives. Par différence, on obtient la contribution des ions oxonium et des ions acétate issus de l'acide acétique (noté AcOH) et donc :

$$\sigma(\text{AcOH}) = \frac{28,43}{1982} = 1{,}434.10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}.$$

Dans l'expérience, la conductivité résiduelle de l'eau pure n'a pas à être prise en compte car cela conduirait à une correction qui est inférieure à la précision des mesures.

3. La conductivité molaire de la solution d'acide acétique est donc : $\Lambda = \dfrac{\sigma}{c}$, où c est la concentration volumique exprimée en mol·m^{-3} : 0,01 mol·L^{-1} = 10 mol·m^{-3}. Ce qui donne *numériquement* :

$$\Lambda = \frac{1,43410^{-2}}{10} = 1{,}434.10^{-3}\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

4. La valeur plus faible obtenue s'explique par la dissociation partielle de l'acide acétique : à la concentration de l'étude seule une faible fraction des molécules est dissociée. Ce point est repris dans le chapitre consacré à l'étude des réactions acide-bases.

5.8 Effet de la température sur la conductivité des électrolytes

1. En régime stationnaire, la résultante des forces s'exerçant sur un ion est nulle. Les forces sont d'une part la force électrique $ze\vec{E}$ et d'autre part la force de frottement visqueux $-6\pi r\eta\vec{v}$. La condition d'existence du régime stationnaire s'écrit donc :

$$ze\vec{E} = 6\pi r\eta\vec{v}.$$

La définition de la mobilité u est $\vec{v} = u\vec{E}$ et celle-ci s'exprime, dans le cadre du modèle choisi en fonction de la charge ze, du rayon r et de la viscosité η du solvant selon :

$$u = \frac{ze}{6\pi r\eta}.$$

La conductivité σ d'un électrolyte symétrique ($z_+ = |z_-| = z$) est liée à la mobilité de ses ions selon la formule (voir le cours) :

$$\sigma = (\lambda_+ + \lambda_-)c = z\mathscr{F}(u_+ + u_-)c = \frac{z^2 e\mathscr{F}}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right)c$$

2. Dans l'expression établie ci-dessus, dans le membre de droite seule la viscosité dépend de la température. Si le modèle proposé convient :

$$\ln(\sigma) = cte - \ln(\eta).$$

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température thermodynamique (en kelvin) donne une droite de coefficient directeur -1870 (coefficient de corrélation 0,999). Le tracé du logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température thermodynamique donne une droite de $+2140$ (coefficient de corrélation 0,999). Les coefficients directeurs sont pratiquement égaux et de signes opposés.

3. Le modèle proposé permet de rendre correctement compte de l'évolution de la conductivité molaire avec la température. C'est donc la dépendance de la viscosité avec la température qui est responsable de la variation de la conductivité avec celle-ci. Il faut noter que la conductivité des métaux est beaucoup moins dépendante de la température que celle des électrolytes.

Le solide cristallin

6

La matière, telle qu'elle se présente le plus couramment à nous, existe sous trois formes essentielles : les états solide, liquide et gazeux. Si, à l'état gazeux, la matière ne possède pas de forme propre et occupe la totalité du volume disponible, il n'en est pas de même dans les états condensés : à l'état liquide, la matière n'occupe pas tout le volume disponible et ne possède pas de forme propre, à l'état solide, la matière possède une forme propre.

Comme cela a été exposé dans le chapitre 1 (*Transformation de la matière*, au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués : les solides amorphes et les solides cristallisés. Alors que les solides amorphes peuvent prendre une forme quelconque, les solides cristallisés se présentent sous la forme d'une structure polyédrique, forme géométrique limitée par des surfaces planes.

Très abondant dans la nature, l'état cristallin se présente sous forme d'objets de formes et de dimensions très variables. Le type le plus fréquent est la forme polycristalline constituée par des cristaux de petite taille (inférieur au millimètre) assemblés de manière compacte et désordonnée. Malgré cette apparence, la notion de cristal reste valable pour décrire ces structures puisque chaque petit cristal est composé d'un très grand nombre (supérieur à 10^{18}) d'atomes rangés de manière régulière.

1 La cristallographie

1.1 Aperçu historique

L'étude des cristaux a commencé très tôt. Ainsi J. KÉPLER au XVIIe siècle est le premier à faire le lien entre la forme hexagonale des flocons de neige et un arrangement régulier de sphères. Au XVIIIe siècle J.-B. ROMÉ DE LISLE étudie longuement les cristaux et énonce la **loi de constance des angles** (1772) : « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ». Peu après, R. J. HAÜY émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les trois directions de l'espace. Au début du XIXe siècle, les formes cristallines sont définitivement classées en sept systèmes géométriques par MOHS ; la théorie de la structure cristalline se développe dans la première moitié du XIXe siècle et la cristallographie est véritablement constituée par les travaux d'A. BRAVAIS grâce à l'utilisation des mathématiques. E.S.I. FEDOROV et A. SCHÖNFLIES, à la fin du XIXe siècle, énumèrent toutes les symétries possibles des cristaux. Le XXe siècle voit l'apparition de

méthodes d'investigation qui permettent de faire le lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique : diffraction des rayons X puis, plus récemment diffraction des neutrons, microscopies électroniques.

Deux voies sont possibles pour aborder l'étude des cristaux :

- dans une première voie, la diversité des formes est ramenée à quelques organisations simples et la nature des objets ordonnés au sein du cristal est secondaire. Cette voie correspond au développement historique de la cristallographie, laquelle est, pour l'essentiel, achevée (A. BRAVAIS, 1850) à un moment où la théorie atomique est encore à ses débuts. L'analyse des formes prises par les solides cristallisés permet de remonter aux quelques organisations fondamentales à partir desquelles sont construites les différentes structures ;
- dans une deuxième voie, il s'agit d'examiner différents modes possibles d'assemblage géométrique des espèces chimiques entrant dans la composition d'un cristal. À partir de ce mode d'assemblage, la construction de modèles simples faisant intervenir les interactions entre espèces chimiques (atomes, ions et molécules) permet de justifier certaines propriétés physico-chimiques. C'est la voie retenue ici, avec laquelle nous construirons les systèmes cristallins les plus courants.

1.2 L'étude expérimentale des cristaux

Historiquement l'étude des cristaux a commencé par l'approche de type macroscopique. Ainsi, bien que les différents cristaux de chlorure de sodium ou ceux de quartz soient de formes et de tailles très variables, leurs faces forment entre elles le même angle (90 ° pour le chlorure de sodium, 120 ° pour le quartz) qui se retrouve dans tous les échantillons. L'observation de cette régularité a conduit les chimistes à la notion d'un cristal constitué d'un **empilement régulier d'unités élémentaires identiques** dont la structure microscopique se traduit dans leur forme macroscopique. Ces travaux ont abouti à l'idée du cristal comme milieu triplement périodique dans lequel les atomes sont rangés dans des plans ayant des directions définies. Les progrès de la théorie atomique et l'essor de méthodes physiques d'analyse de plus en plus précises ont permis d'obtenir l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal : **quelques centaines de picomètres**.

Avec la connaissance puis la maîtrise du rayonnement électromagnétique, l'approche de type microscopique des solides cristallins est devenue possible au début du XXe siècle. L'étude expérimentale des structures cristallines repose sur leur propriété de diffraction des rayons et des particules. Les sources utilisées pour l'analyse sont les rayons X, les neutrons ou les électrons, les **rayons X** étant les plus couramment employés. Les rayons X sont nécessaires pour obtenir des **figures de diffraction** du rayonnement électromagnétique sur un cristal (qui se comporte comme un réseau) car la longueur d'onde du rayonnement doit être du même ordre de grandeur que la distance entre les traits du réseau. Les travaux de M. VON LAUE puis de W.H. et W.L. BRAGG ont permis l'élaboration d'une méthode générale qui sert aujourd'hui à déterminer les structures d'espèces naturelles ou de synthèse dans différents domaines : minéralogie, chimie organique et inorganique, métallurgie, biologie. En 1971, M. PERUTZ réussit la première détermination de la structure spatiale de la myoglobine (une protéine comprenant plusieurs centaines d'atomes) par diffraction des rayons X sur un cristal.

La technique de diffraction des rayons X utilise un cristal de l'ordre du millimètre monté sur un système permettant la rotation selon différents axes, un rayonnement X monochromatique et un système de détection du rayonnement.

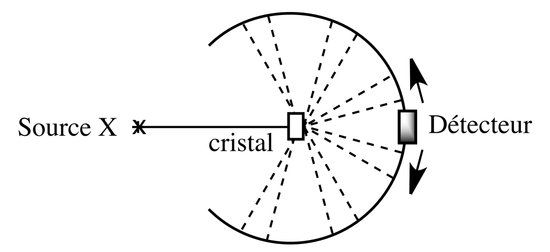


FIGURE 6.1 – Principe de la diffraction des rayons X.

L'analyse des propriétés de diffraction d'un cristal a deux objets : identifier la **disposition des atomes** et déterminer leur **nature**. La disposition des atomes dans le cristal se déduit de la loi de BRAGG. Chaque famille de plans atomiques parallèles et périodiquement espacés peut réfléchir le faisceau incident, chaque plan contribuant partiellement au faisceau diffracté. La méthode utilise les phénomènes d'interférence entre les ondes électromagnétiques réfléchies par les plans réticulaires. La loi de BRAGG indique que l'intensité diffractée est maximale lorsque la différence de marche entre deux rayons se réfléchissant sur deux plans réticulaires contigus est un multiple de la longueur d'onde du rayonnement (contributions en phase), condition satisfaite lorsque :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

dans laquelle :
- d est la distance interréticulaire (en m) ;
- n est un nombre entier positif ;
- θ est l'angle entre la direction de la radiation et le plan interréticulaire ;
- λ est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (en m).

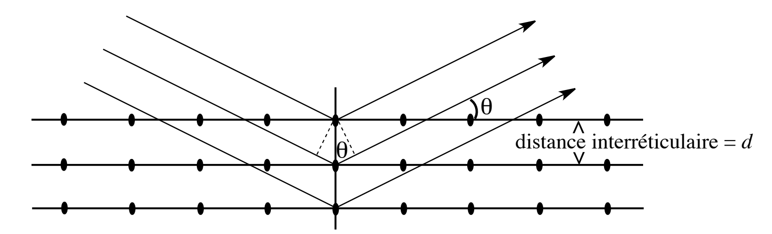


FIGURE 6.2 – Diffraction d'un rayonnement X sur les atomes d'un cristal.

Le réseau d'un cristal est déterminé par la mesure de plusieurs angles de diffraction suivie d'une résolution du système d'équations dont les inconnues correspondent aux paramètres du réseau. Cependant, la loi de BRAGG ne donne aucune information sur la nature et l'arrangement des atomes dans le cristal. Cette information nécessite l'examen des amplitudes des ondes diffractées dans toutes les directions de l'espace, ce qui suppose la collecte de milliers de données. Les mesures ne donnant accès qu'à l'intensité des faisceaux diffractés et

non à l'amplitude, la détermination d'une structure atomique est effectuée au moyen d'une modélisation. La comparaison des intensités mesurées et calculées permet la validation du modèle.

2 Le cristal parfait

Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra évidemment être amendé pour rendre compte des propriétés réelles des matériaux étudiés. L'étude du cristal parfait nécessite préalablement la définition de quelques notions fondamentales.

2.1 Définitions

Cristal parfait

Un **cristal parfait** est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tripériodique à la base du modèle ; idéalement, il est **sans défaut** et de **dimension infinie**. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules, dont la structure peut contenir plusieurs milliers d'atomes (protéines).

Réseau

Le **réseau** est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés **nœuds**), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$) non coplanaires et non colinéaires :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

dans lesquelles les nombres u, v et w sont des entiers positifs ou négatifs. Le réseau associé à un cristal parfait est l'ensemble des vecteurs de translation qui superposent le cristal à lui-même.

Un réseau cubique est obtenu lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux entre eux et de même longueur ; un réseau orthorhombique, lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux mais de longueur différente.

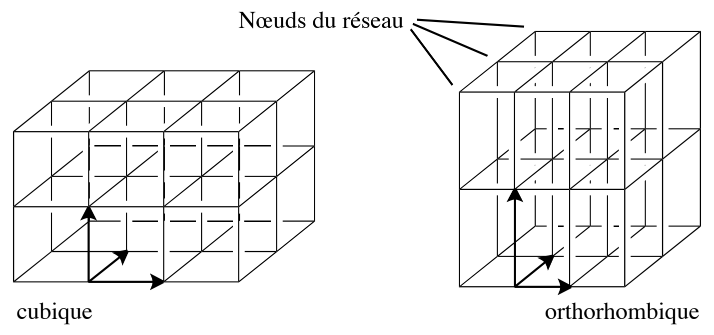


FIGURE 6.3 – Réseaux cubique et orthorhombique.

Mailles

La construction d'un cristal est un problème géométrique de pavage dans un espace à trois dimensions. L'unité de pavage du réseau est une structure parallélépipédique : la **maille**. Elle est définie au moyen de trois vecteurs ($\vec{a},\vec{b},\vec{c}$) ou de six scalaires : trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ). Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide.

Dans un réseau bidimensionnel tel que celui présenté figure 6.4 (le réseau est l'ensemble des points), il existe de nombreuses mailles (des parallélogrammes dans ce cas) permettant un pavage de l'ensemble du plan.

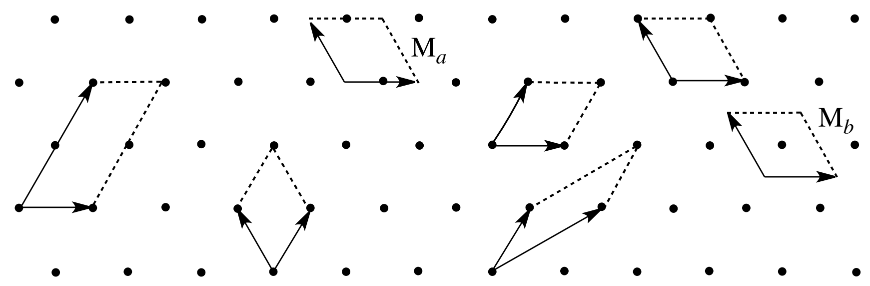


FIGURE 6.4 – Mailles dans un réseau bidimensionnel

Une maille de ce réseau est décrite par le contenu du parallélogramme défini par deux vecteurs. Comme une infinité de mailles sont utilisables pour effectuer le pavage de la surface, il est nécessaire de lever l'indétermination sur la maille retenue pour décrire le réseau. Par convention, on choisit d'utiliser des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille. Cette convention permet d'écarter les mailles (M_a) et (M_b) de la figure 6.4 pour décrire le réseau.

Maille simple et maille multiple

On distingue deux genres de mailles : les **mailles simples** et les **mailles multiples**.

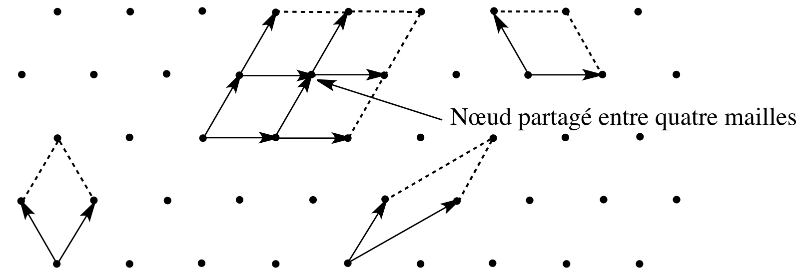


FIGURE 6.5 – Mailles simples dans un réseau bidimensionnel

Les **mailles simples** d'un réseau sont celles ne contenant qu'un nœud. Dans le réseau bidimensionnel précédent, chaque nœud est partagé entre quatre mailles contiguës et est compté comme un quart de nœud par maille ; dans un réseau tridimensionnel, chaque nœud du réseau

compte pour un huitième de nœud par maille. Dans un réseau bidimensionnel, les mailles simples sont des parallélogrammes avec un nœud à chaque angle, dans un réseau tridimensionnel ce sont des parallélépipèdes avec un nœud à chaque sommet.

Toutes les autres mailles qui contiennent plus d'un nœud sont des **mailles multiples**. On parle de maille multiple d'ordre *n* pour indiquer le nombre de nœuds contenus dans la maille.

Maille primitive

L'existence d'une infinité de mailles simples permettant de décrire le réseau suppose de choisir une maille particulière ; ce choix repose sur l'examen des propriétés de symétrie du réseau. La notion de propriété de symétrie peut être intuitivement saisie en examinant un carré ; ce polygone est retrouvé identique à lui-même au terme d'une **opération de symétrie** par rapport à un **élément de symétrie** (un axe ou un plan par exemple). Les opérations de symétrie sont des réflexions, des rotations ou des opérations composées de rotation et de réflexions.

Il n'entre pas dans l'objectif de ce cours de décrire les opérations de symétrie, il suffit de savoir que l'ensemble des opérations de symétrie possibles pour une figure donnée (ici une maille) définit un groupe mathématique et que ce groupe constitue le critère de choix entre les mailles simples.

La **maille primitive** est une maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau. Ainsi dans le réseau présenté figure 6.6, la maille primitive est le carré (maille a) puisque tous les éléments de symétrie de cette maille sont ceux du réseau lui-même, les mailles b et c ne possèdent pas tous les éléments de symétrie du réseau et ne sont pas des mailles primitives, bien qu'elles soient aussi des mailles simples.

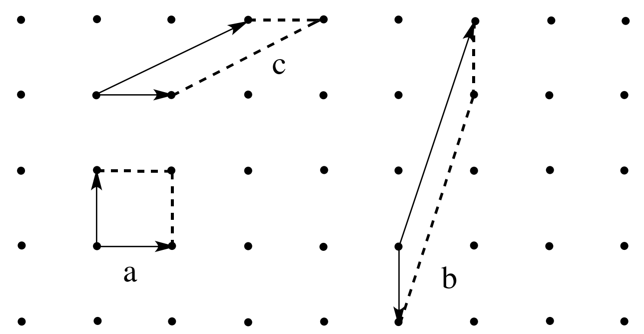


FIGURE 6.6 – Mailles simples (a, b, c) et maille primitive (a)

Lorsqu'une maille primitive existe, elle est choisie pour construire le réseau, ainsi dans un réseau cubique, la maille primitive est un cube.



La maille simple fait référence au seul parallélépipède (objet de dimension finie analysé au moyen des groupes ponctuels de symétrie) ; la maille primitive intègre le réseau (objet de dimension infinie). L'analyse de la maille primitive suppose l'utilisation des groupes d'espace adaptés aux objets de dimension infinie.

Maille conventionnelle

Dans le cas de certains réseaux tridimensionnels, il peut ne pas exister de maille primitive, c'est-à-dire de maille simple possédant tous les éléments de symétrie du réseau. On emploie alors la **maille conventionnelle** qui est la maille multiple possédant tous les éléments de symétrie du réseau ; elle contient donc plusieurs nœuds. La figure 6.7 résume les relations entre les différents types de mailles.

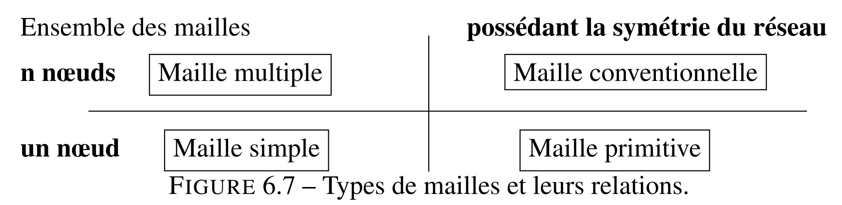
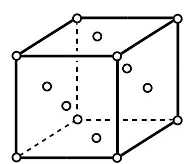


FIGURE 6.7 – Types de mailles et leurs relations.

Exercice résolu

Noeuds dans une maille

Dans la maille présentée ci-dessous, les cercles indiquent les nœuds du réseau. Déterminer le nombre de nœuds par maille ainsi que la multiplicité de cette maille.



Réponse :

Chaque nœud positionné au sommet de la maille compte pour 1/8 de nœud, chaque nœud positionné sur une face de la maille compte pour 1/2 nœud. Le nombre total de nœuds par maille est donc :

$$8(1/8)+6(1/2)=4.$$

Il s'agit d'une maille multiple d'ordre 4.

Motif

L'étude de la maille conduite jusqu'à présent est purement géométrique (nœuds d'un réseau assimilés à des points) et ne préjuge pas de la disposition des objets à l'intérieur de la maille. Pour la majorité des cristaux il est nécessaire de définir le **motif** qui est le contenu de la maille simple ; ce peut être un atome ou un groupe d'atomes (ou de molécules) qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace.

Définition

Le **cristal** est l'association d'un **réseau** et d'un **motif**.

À partir de l'exemple présenté figure 6.8 nous observons que :

- s'il est possible de proposer une infinité de motifs pour effectuer le pavage de la surface, ces motifs contiendront toujours les mêmes objets ;
- le motif peut posséder (ou pas) une symétrie propre (le motif de la figure 6.8 n'en possède pas), laquelle est *a priori* différente de celle du réseau ;
- les nœuds du réseau peuvent être occupés ou non par des atomes en fonction du motif.

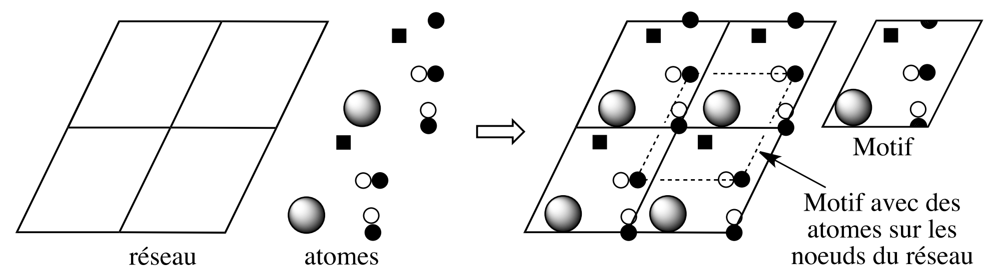


FIGURE 6.8 – Motif d'une maille et réseau bidimensionnel

Dans le cas des cristaux métalliques les plus simples examinés ici, les atomes sont positionnés sur les nœuds du réseau ; ainsi la distinction entre les positions atomiques et le réseau n'est pas nécessaire. Néanmoins cette correspondance cesse d'être vraie dès que le cristal est plus complexe.

La maille de description du cristal (maille du réseau + motif) peut être appelée **maille de structure** ou **maille cristalline** afin d'éviter les confusions avec les notions de maille conventionnelle et de maille élémentaire. C'est cet usage que nous suivrons ici.

3 Origine de la cohésion des solides

La transformation d'un solide en liquide ou en gaz est un processus qui nécessite un apport d'énergie, appelée **énergie de cohésion**, ce qui traduit l'existence d'une interaction – de liaison – entre atomes. L'origine de cette énergie de cohésion du solide réside dans les phénomènes d'interaction entre atomes (ou ions, molécules) de nature attractive et répulsive.

À très courte distance entre atomes, quelle que soit l'espèce chimique considérée (atome, molécule ou ion), l'énergie d'interaction croît très fortement (= augmentation de l'énergie potentielle du système, ce qui correspond à une instabilité). Lorsque des atomes, des ions ou des molécules s'approchent suffisamment près les uns des autres, les nuages électroniques des espèces en présence commencent à s'interpénétrer. Or le principe d'exclusion de PAULI interdit à deux électrons dans le même état quantique (en tenant compte du spin de l'électron) de se trouver simultanément dans le même volume ; cette impossibilité se traduit par l'apparition d'une **interaction fortement déstabilisante**, bien modélisée par une énergie d'interaction en $1/r^{12}$ dans laquelle r est la distance entre les noyaux atomiques voisins.

Les interactions stabilisantes entre atomes voisins (= diminution de l'énergie potentielle du système) dans un solide sont commodément rassemblées en cinq types et correspondent à quelques grandes catégories de cristaux dont les caractéristiques physiques sont bien distinctes. Il s'agit des interactions de type **métallique**, **ionique** (coulombienne), **covalente**, de **van der WAALS** et **liaison hydrogène**. Leurs caractéristiques énergétiques sont données table 6.1.

Interaction	<Énergie> / kJ·mol^{-1}
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
van der WAALS	≈ 5 – 10
Liaison hydrogène	10 – 30

TABLE 6.1 – Types d'interactions attractives dans un solide

Ainsi dans un solide les positions d'équilibre des atomes correspondent aux positions de l'espace où l'**énergie potentielle est minimale**. Les caractéristiques énergétiques et directionnelles (existence d'une direction privilégiée ou non) de ces interactions permettent de justifier certaines propriétés des différents types de solides.

Énergétiquement, cette somme des interactions attractives et répulsives conduit à une courbe dont l'allure générale est donnée figure 6.9. L'énergie du système dans la position d'équilibre (D_e) et la position d'équilibre (r_e) dépendent de la nature des interactions. D_e est maximale en valeur absolue et r_e minimale pour des interactions attractives d'énergie élevée comme les interactions covalente, métallique et ionique.

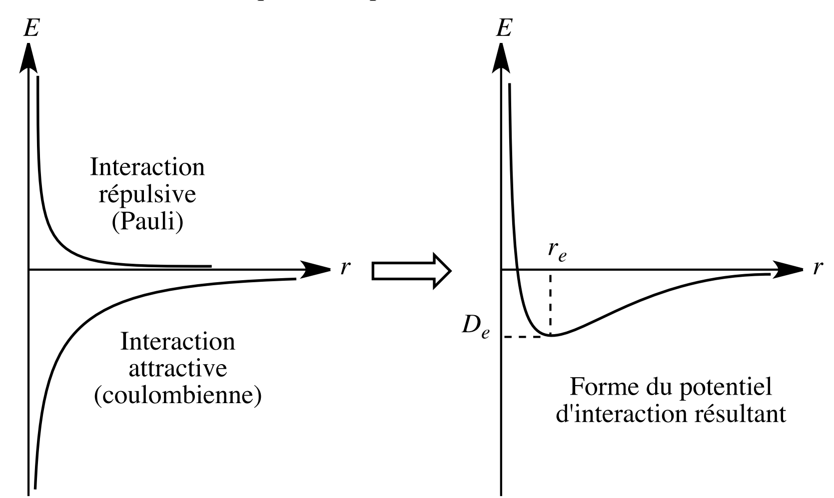


FIGURE 6.9 – Interactions d'attraction et de répulsion entre atomes dans un solide



Cette présentation de l'origine de la cohésion des solides est une vision simplifiée (géométrique) où seule la distance entre atomes ou molécules semble fixer la valeur de l'énergie potentielle du système. En réalité ceci est inexact, en particulier pour les molécules car leur énergie d'interaction ne dépend pas seulement de la distance mais également de leurs orientations relatives.

3.1 Unité et diversité des solides

La classification en quatre modèles structuraux est basée sur les propriétés macroscopiques des solides, mais cette classification ne doit pas faire oublier que la cohésion trouve son origine dans une cause unique : le partage (ou la délocalisation) des électrons entre les différents atomes qui constituent le solide, à l'instar de ce qui a été vu dans le cas des molécules. Les différentes catégories de solides (métallique, ionique, covalent et moléculaire) se distinguent selon :

- l'extension du partage des électrons entre l'ensemble des atomes du solide ;
- la modification de ce partage en passant à l'état liquide.

Ainsi, aux solides métalliques et covalents correspond une grande délocalisation des électrons sur l'ensemble des atomes (tous identiques) du solide. Cette délocalisation des électrons est maintenue lors de la fusion dans le cas d'un métal (la conductibilité électrique demeure), ce qui n'est pas le cas des solides covalents. Les différences de propriétés observées entre solides métalliques et covalents dépendent notamment de la structure électronique des atomes.

Par rapport aux solides métalliques , les solides ioniques se caractérisent par une différence d'électronégativité entre les éléments qui constituent le cristal. Ceci conduit à une relocalisation des électrons sur les ions du cristal, soit une délocalisation plus réduite, ce que traduit bien la faible conductivité des solides ioniques à l'état solide. Enfin, les solides moléculaires se caractérisent par une faible délocalisation des électrons entre atomes du cristal ; la délocalisation reste limitée entre les atomes qui constituent la molécule, dont l'identité est maintenue lors de la fusion.

3.2 Cristaux métalliques

Propriétés des cristaux métalliques

68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent dans les conditions usuelles ($T = 298$ K et $P = 1$ bar) des propriétés qui définissent l'état métallique. Ces propriétés physico-chimiques sont de nature variée :

- mécanique : les métaux sont **ductiles** (aptitude au filage), **malléables** (aptitude à la déformation sans rupture) et **tenaces** (aptitude à résister mécaniquement aux déformations), leur masse volumique est comprise entre $0{,}53.10^3$ kg·m^3 (lithium) et $22{,}6.10^3$ kg·m^3 (osmium) mais fréquemment élevée : 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à 5.10^3 kg·m^3, les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux (voir table 6.2) ;

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
ΔH_{vap} / kJ·mol^{-1}	26	36	75	22	31	97	102	82	70
Θ_f / °C	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
ρ / kg·m^{-3}	0,97	1,74	2,70	0,86	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49

TABLE 6.2 – Enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée ΔH_{vap} correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de solide à partir du liquide), température de fusion et masse volumique de métaux courants

- optique : les métaux sont des composés **opaques au rayonnement électromagnétique visible** et possèdent donc un grand pouvoir réflecteur (« éclat métallique ») ;
- électrique : les métaux présentent une grande **conductivité électrique**, **thermique** (voir table 6.2) et sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique ;
- chimique : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des **réducteurs**, donnant aisément des **cations**.

Modèle structural

Les propriétés électriques, thermiques et chimiques des métaux indiquent que les électrons de la couche externe sont assez faiblement liés aux noyaux. Cette caractéristique a conduit à un premier modèle de la liaison métallique : le modèle de DRUDE-LORENTZ (voir figure 6.10) ou modèle du gaz d'électrons.

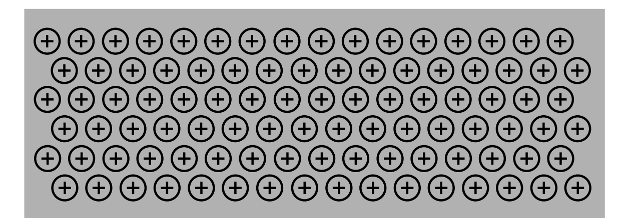


FIGURE 6.10 – Modèle de DRUDE-LORENTZ d'un métal

Dans ce modèle simple, les électrons de la couche externe d'un atome donné, soumis à l'action des atomes voisins, acquièrent une énergie suffisante pour échapper à l'attraction de leur atome d'origine et ont ainsi la possibilité de se déplacer à l'intérieur du métal ; il en résulte une structure composée d'un **empilement régulier de cations** au sein d'un gaz d'électrons. La cohésion de la structure métallique se trouve assurée par des liaisons fortes qui ne présentent **aucune orientation privilégiée** et ne sont pas localisées. Dans un métal, les électrons périphériques des atomes sont partagés entre tous les atomes de la structure, la liaison métallique est une liaison communautaire et le métal peut être considéré comme une molécule gigantesque et unique.

Dans ce type de liaison, la contribution individuelle de chaque électron à l'énergie de cohésion du métal est faible, mais cette faiblesse est compensée par la multiplicité des liaisons formées par chaque atome. Ainsi dans la molécule Li_2, dans laquelle les atomes de lithium

forment une liaison covalente, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 0,6 eV, alors que dans le métal lithium, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 1,8 eV, soit une énergie trois fois supérieure dans un état condensé par rapport à la structure covalente.

Ce modèle permet d'expliquer qualitativement les propriétés thermiques et électriques des métaux. Lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique, les électrons mobiles partagés entre tous les atomes de la structure permettent le passage d'un courant. Cette grande mobilité des électrons est également à l'origine de la conductivité thermique et du pouvoir réflecteur des métaux polis.

La structure ordonnée des cations et l'intensité de la liaison métallique permettent d'autre part de comprendre les propriétés mécaniques. La résistance du métal à la déformation provient de l'importance de l'énergie de la liaison métallique comme de son absence d'orientation ; la malléabilité des métaux provient de l'existence d'une structure ordonnée de cations au sein d'un gaz d'électrons : au cours d'une déformation, les plans de forte densité peuvent glisser les uns sur les autres sans que l'énergie d'interaction ne s'en trouve notablement modifiée (voir 6.11).

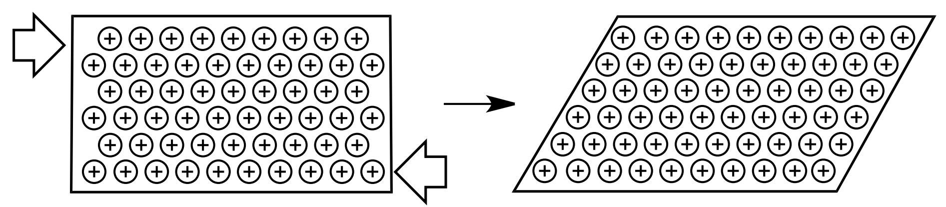


FIGURE 6.11 – Glissement des plans dans un métal

3.3 Cristaux ioniques

Propriétés des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques possèdent des caractéristiques communes :

- mécaniques : ils sont **fragiles** (ils ne présentent qu'une faible résistance à la traction) et de **dureté variable** ;
- électriques : ils possèdent une très **faible conductivité électrique** ; les ions peuvent se déplacer très lentement dans le réseau sous très forte tension. À l'état fondu ou mis en solution, ils permettent le passage d'un courant ;
- chimique : ils se solubilisent avec **dissociation dans les liquides polaires** comme l'eau ;
- thermiques : leur **dilatation est faible** et leur **température de fusion en général élevée** (voir table 6.3).

Cristal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	$CaCl_2$	MgO
Θ_f / °C	993	801	747	661	782	2832

TABLE 6.3 – Température de fusion de quelques cristaux ioniques

Modèle structural

Les propriétés physiques et chimiques s'expliquent par la **présence d'ions** ; la fusion du cristal correspond à la dislocation du réseau d'ions et a pour effet de permettre une certaine mobilité de ces ions, la situation est semblable en solution aqueuse où les ions libérés par la dislocation du réseau sont solvatés. L'énergie d'interaction attractive qui confère au réseau cristallin sa stabilité peut être décrite à l'aide d'un modèle électrostatique. L'examen de la structure d'un cristal ionique est ici limitée aux cas les plus simples dans lesquels il n'existe que deux types d'ions.

Comme le solide doit être électriquement neutre, il possède nécessairement autant de charges positives que de charges négatives, ce qui correspond au même nombre d'ions si ceux-ci ne possèdent qu'une seule charge élémentaire positive ou négative (dans le cas de cristaux constitués d'ions de charges différentes, le rapport des ions est l'inverse du rapport des charges des espèces afin de conserver l'électroneutralité du cristal). Le prototype de ces cristaux ioniques constitué de deux ions monoatomiques est le chlorure de sodium (NaCl) qui appartient à la famille des halogénures alcalins (NaI, KCl, CsCl, KBr, KF...).

Le modèle structural le plus simple repose sur les hypothèses suivantes :
- les structures ioniques stables correspondent à une **énergie minimale** ;
- les ions sont assimilables à des sphères possédant un **volume propre** (hypothèse d'une sphère dure) et une **charge définie**.

Les édifices stables correspondent à des arrangements des ions dans l'espace où un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de signe opposé (voir le modèle bidimensionnel figure 6.12).

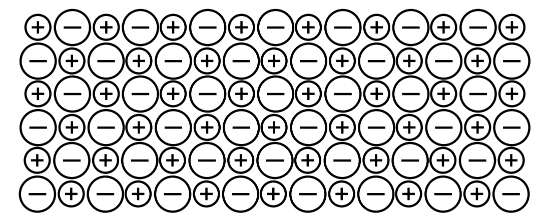


FIGURE 6.12 – Modèle bidimensionnel du cristal d'un halogénure alcalin

O. MADELUNG a calculé l'énergie potentielle d'interaction coulombienne des ions d'un cristal. Cette énergie est de la forme :

$$E_c = \frac{\mathcal{M}\,\mathcal{N}_A z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o R_o}.$$

- R_o est la distance entre deux ions premiers voisins en m ;
- $\mathcal{M}$ est la constante de MADELUNG (sans dimension) ;
- $\mathcal{N}_A$ est la constante d'AVOGRADRO en mol^{-1} ;
- z_+ et z_- sont les charges des ions ;
- e est la charge de l'électron ($1{,}6.10^{-19}$ C).

La constante de MADELUNG prend en compte le nombre de premier, deuxième, troisième... ions voisins d'un ion donné et les énergies d'attraction et de répulsion ; $\mathscr{M}$ dépend ainsi de la structure cristalline (voir table 6.4).

Cristal	NaCl	CsCl	CaF_2	Cu_2O
Constante de MADELUNG	1,748	1,763	5,039	4,116

TABLE 6.4 – Valeurs de la constante de MADELUNG pour quelques cristaux

Si seule l'énergie potentielle électrostatique stabilisante était prise en compte, E_c étant proportionnelle à z_+z_- donc négative, serait minimale pour $R_o \to 0$. Il apparaît ainsi à courte distance une interaction répulsive, modélisée par différentes expressions mathématiques, qui rend compte du principe de PAULI (voir figure 6.9). Choisissons une loi en $\frac{1}{r^n}$ ($n = 12$), l'énergie du système est alors :

$$E = E_c + E_{rep} = \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^n} \quad \text{avec} \quad \alpha < 0 \quad \text{et} \quad \beta > 0.$$

La distance R_o observée est celle qui confère au système l'énergie potentielle minimale :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R} = -\frac{\alpha}{R^2} - n\frac{\beta}{R^{n+1}} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\alpha}{R_o^2} = -n\frac{\beta}{R_o^{n+1}}$$

soit :

$$\beta = -\frac{\alpha}{n}R_o^{n-1} \quad \text{d'où} \quad E = \frac{\alpha}{R_o} - \frac{\alpha}{n}\frac{1}{R_o} = \alpha(1-\frac{1}{n})\frac{1}{R_o}.$$

La valeur de n peut être obtenue à partir de mesures de compressibilité de cristaux ioniques. L'important est de remarquer que E possède une valeur négative : les ions dans le cristal ont une énergie potentielle inférieure à celle où ils sont séparés les uns des autres (ainsi lorsque $R \to +\infty, E \to 0$). Cette distance R_o est liée au modèle des sphères dures et invite à modéliser les ions dans le cristal comme des sphères de rayon r_+ ou r_- (cation/anion) qui sont au contact dans le cristal.

Le modèle de l'empilement d'ions de charges opposées dans un cristal ionique permet de rendre compte simplement de la grande différence de fragilité de ce type de cristaux par rapport aux cristaux métalliques. Lors d'une déformation d'un cristal ionique selon la direction d'un plan, il peut se produire un glissement des plans comme dans le cas des cristaux métalliques. Cependant, dans le cas d'un cristal ionique, le déplacement des ions conduit à mettre en vis-à-vis des charges de même signe, ce qui correspond à une interaction coulombienne répulsive très importante, laquelle conduit à une rupture de la structure le long du plan de glissement (voir figure 6.13).

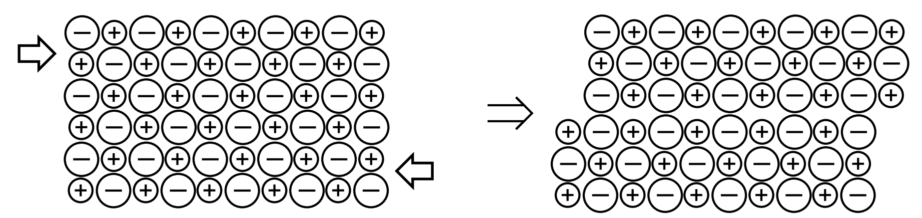


FIGURE 6.13 – Glissement des plans dans un cristal ionique

3.4 Cristaux covalents

Propriétés des cristaux covalents

Les cristaux covalents sont moins fréquents que les cristaux ioniques ou les cristaux métalliques. Ils se caractérisent par les propriétés suivantes :

- mécanique : ils présentent une grande dureté et une très faible résistance à la déformation, leur masse volumique est variable ;
- électrique : ils possèdent une conductivité électrique très faible (10^{-14}-10^{-16} $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le diamant), ce sont des isolants, à l'exception notable du graphite ;
- thermique : ils ont en général une température de fusion élevée (voir table 6.5).

Cristal	C (graphite)	Si	Ge	CSi
Θ_f / °C	4100 (9 kbar)	1420	945	$\approx$ 2700

TABLE 6.5 – Température de fusion de quelques cristaux covalents

Modèle structural

Le prototype du **solide covalent** est le diamant dans lequel tous les atomes de carbone sont au centre d'un tétraèdre. La distance internucléaire entre atomes de carbone est de 154 pm, les angles $\widehat{\text{CCC}}$ sont de 109°28' (voir figure 6.14).

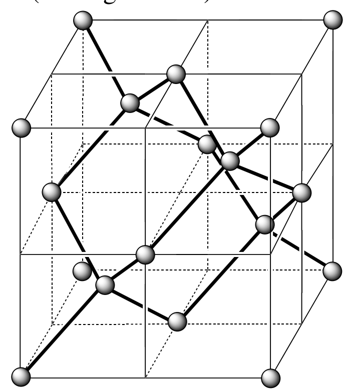


FIGURE 6.14 – Structure du carbone diamant

L'étude du diamant par diffraction des rayons X a permis d'établir une carte de la densité électronique entre les atomes de carbone (voir figure 6.15). Sur cette figure, les cercles noirs correspondent aux atomes de carbone, les **courbes d'isodensité** montrent l'existence d'une densité électronique élevée entre les atomes de carbone distants de 154 pm.

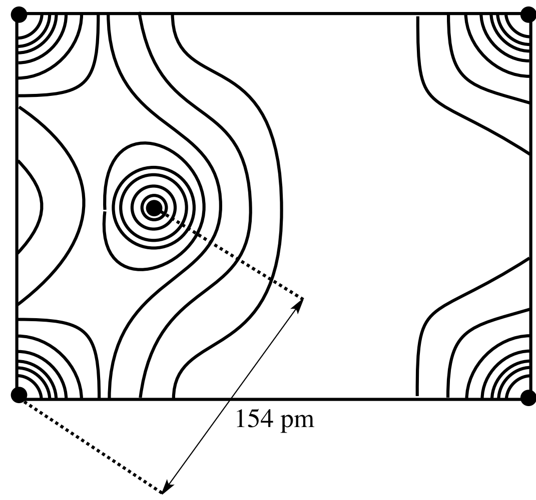


FIGURE 6.15 – Carte de la densité électronique dans le diamant

Cette carte indique également que la densité électronique n'est pas nulle entre les atomes de carbone distants de plus de 154 pm et que les électrons ne sont pas strictement confinés entre ceux-ci. Cependant un modèle simple de la liaison est construit par analogie avec les structures moléculaires organiques (composés contenant des liaisons carbone – carbone) et admet le caractère covalent des liaisons entre atome de carbone distants de 154 pm. Ce modèle simple n'explique qu'imparfaitement la structure des solides covalents dans lesquels la cohésion est toujours assurée par la **délocalisation d'électrons** sur l'ensemble de la structure. Néanmoins, cette délocalisation ne s'accompagne pas de la possibilité de conduction et ce comportement ne peut s'expliquer avec des modèles élémentaires comme ceux utilisés jusqu'à présent (il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes). Ces comportements s'accompagnent d'une coordinence (nombre de plus proches voisins) en général beaucoup plus faible que celle observée dans les métaux : on passe par exemple de 12 à 8 dans la plupart des métaux à 4 pour le diamant.

Tous les solides covalents ne forment pas des structures tridimensionnelles dans lesquelles les atomes ne sont liés que par des liaisons covalentes. Ainsi le graphite, une forme allotropique du carbone, est constituée d'un assemblage d'atomes de carbone disposés selon des plans parallèles, les atomes d'un plan constituant un réseau hexagonal (voir figure 6.16).

Notons que la différence d'énergie entre le carbone possédant la structure graphite et le carbone possédant la structure diamant est assez faible : le graphite est plus stable que le diamant de 1,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ seulement.

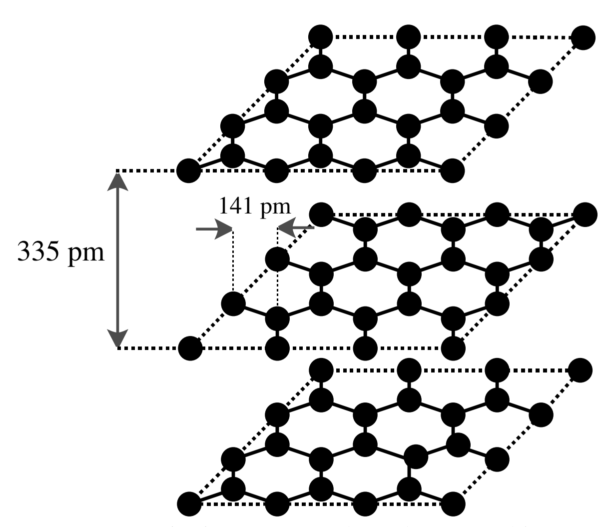


FIGURE 6.16 – Structure du carbone graphite

3.5 Cristaux moléculaires

Propriétés des cristaux moléculaires

Les espèces chimiques constituées d'un assemblage défini d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes peuvent également donner lieu à la formation de cristaux (par exemple le diiode I_2 ou le dioxyde de carbone CO_2). Ces cristaux appelés **cristaux moléculaires** possèdent des caractéristiques communes suivantes :

- mécaniques : ils sont souvent **fragiles** et de **faible dureté**, leur **masse volumique** est généralement **faible** ;
- électriques : ce sont des **isolants électriques**, cette propriété n'évolue pas avec la fusion, à la différence des cristaux ioniques ;
- thermiques : leur coefficient de dilatation est élevé, leur température de fusion et leur enthalpie de fusion (grandeur thermodynamique correspondant à l'énergie à fournir pour fondre une mole de solide) est généralement faible ;
- enfin les cristaux moléculaires possèdent souvent un motif cristallin qui se modifie assez facilement et ils donnent lieu au **phénomène d'allotropie**.

Les exemples les plus simples de cristaux moléculaires sont fournis par les gaz nobles solides, dans lesquels le motif est constitué d'un seul atome (ces cristaux sont qualifiés de moléculaires par abus de langage puisqu'il serait plus exact de les qualifier d'atomiques. Comme la nature des interactions entre atomes dans le cristal est identique à celle rencontrée dans les cristaux constitués de molécules, ils sont rangés dans cette catégorie). La comparaison des points de fusion de ces gaz nobles montre une élévation de la température de fusion et de l'enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée ΔH_{vap} correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de liquide) avec la masse de l'atome (voir table 6.6).

Cristal	Ne	Ar	Kr	Xe
Θ_f / K	24,5	83,8	115,8	161,4
ΔH_{vap} / kJ·mol^{-1}	1,74	6,52	9,05	12,65

TABLE 6.6 – Température de fusion et enthalpie de vaporisation des gaz nobles

Par rapport aux solides métalliques, ioniques et covalents, les solides moléculaires présentent une caractéristique essentielle : la plus grande partie des propriétés physico-chimiques (spectrales notamment) des entités élémentaires (molécules) qui les constituent sont conservées lors d'un changement d'état. Dans le cas des solides métalliques, ioniques et covalents, les propriétés physico-chimiques dans l'état solide sont principalement dues à l'association des entités élémentaires. Ainsi s'il existe une grande similitude entre les spectres d'absorption UV ou infra-rouge d'une espèce moléculaire dans l'état solide, liquide ou gazeux, la comparaison des propriétés spectrales d'un métal ou d'un composé ionique dans les différents états ne permet pas de retrouver une telle similitude.

Le cristal moléculaire possède donc un **double degré d'organisation** :

- celui de l'**entité élémentaire** où l'énergie d'interaction des liaisons entre atomes (entre 200 et 600 kJ·mol^{-1}) détermine une forme propre (la molécule) et par là des propriétés intrinsèques à l'entité élémentaire qui ne dépendent pas de l'état (ceci correspond à une délocalisation très limitée des électrons sur la structure, au contraire des cristaux métalliques ou covalents par exemple ; les électrons d'un cristal moléculaire restent confinés dans la molécule qui constitue le motif) ;
- celui de l'**association de ces entités élémentaires dans le cristal** (dont l'énergie d'interaction est au moins un ordre de grandeur plus faible, quelques dizaines de kJ·mol^{-1}) et qui fait émerger de nouvelles propriétés dues à l'assemblage.

Modèle structural

Le modèle structural expliquant l'énergie de cohésion des cristaux moléculaires fait intervenir des interactions de faible énergie de type van der WAALS (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*). Quatre aspects essentiels de ces interactions permettent d'expliquer les propriétés des solides moléculaires :

- elles modélisent des interactions entre molécules et atomes à « grande distance » (c'est-à-dire entre atomes non liés) ;
- elles sont universelles et s'exercent entre toutes les espèces chimiques, mêmes les espèces les plus simples comme les atomes ;
- leur décroissance est de type $1/r^6$;
- elles sont de faible énergie, en règle générale de l'ordre de quelques kJ·mol^{-1}.

L'énergie des interactions de van der WAALS est voisine de l'énergie thermique à température ambiante ($\approx$ 2,5 kJ·mol^{-1}), et ceci permet de justifier les faibles valeurs des températures de fusion de gaz nobles ou encore celles des solides moléculaires par rapport au solides covalents, ioniques ou métalliques. Le comportement particulier de certains hydrures moléculaires possédant des atomes d'hydrogène s'explique par l'intervention de la **liaison hydrogène** ; ce point a été examiné en détail au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

3.6 Validité des modèles structuraux

Les quatre modèles structuraux présentés ci-dessus ne doivent pas conduire à penser qu'il existerait quatre états solides de nature différente et aux propriétés bien distinctes.

• Les modèles structuraux de liaisons présentés ci-dessus correspondent à des **situations limites** dans lesquelles l'énergie de cohésion du cristal est interprétée en ne faisant intervenir qu'une seule interaction. En réalité, il existe toujours au moins deux interactions puisque l'interaction de van der WAALS est toujours présente, mais son effet est négligeable en présence d'une interaction énergétiquement plus importante comme la liaison métallique ou la liaison ionique. Dans certaines situations, l'effet des différents types de liaison peut se manifester, ainsi le graphite est un solide qui met en jeu des interactions de van der WAALS entre des feuillets parallèles d'atomes de carbone dans lesquels ces atomes sont liés par des liaisons covalentes. Cette anisotropie permet de comprendre l'anisotropie de la conductivité électrique du graphite : $0,2-1\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans le plan des feuillets, $0,4-5.10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ perpendiculairement au plan des feuillets.

• Les différences entre les modèles structuraux ne doivent pas dissimuler que toutes les énergies de cohésion ont la **même origine**, délocalisation des électrons (interaction stabilisante), interactions de van der WAALS et principe de PAULI et que les situations intermédiaires se rencontrent donc fréquemment. Il existe des solides de statut intermédiaire entre le modèle covalent et le modèle ionique, par exemple ceux dans lesquels les différentes interactions sont d'énergies assez voisines, ce qui conduit à des comportements ionique et covalent : la blende (ou sulfure de zinc) ZnS par exemple.

• Les quatre grands types de solides sont des catégories issues de l'examen des propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et thermiques, mais il n'existe pas de lien nécessaire entre un type de structure (métallique, ionique, covalente ou moléculaire) et une propriété physico-chimique (masse volumique, propriété mécanique, thermique, électrique...). Les caractéristiques générales des métaux ou des composés ioniques répertoriées précédemment ne sont pas universelles et ne doivent pas être élevées au rang de règles, elles expriment de grandes tendances, mais il n'existe pas de limites tranchées ; ainsi le sodium est un métal qui fond à 98 °C alors que la température de fusion de composés organiques, solides moléculaires, peut atteindre 300 à 400 °C.

• Ces quatre modèles structuraux présentés correspondent à une relation entre des propriétés physico-chimiques et des modèles structuraux dans les conditions courantes ($T = 298$ K et $P = 1$ bar). D'autres conditions de température et de pression peuvent conduire à des comportements différents ; ainsi le diiode, qui est un solide moléculaire dans les conditions normales de température et de pression, présente les propriétés d'un solide métallique lorsqu'il est comprimé sous 350 kbar.

Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR (voir figure 6.17). Les solides ioniques correspondent au cas où la différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre A et B est la plus grande, les solides covalents aux cas où cette différence est la plus faible, les métaux aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe des ré-

gions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.

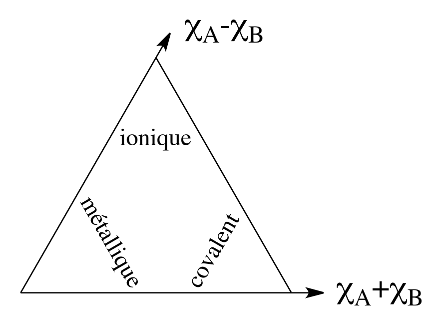


FIGURE 6.17 – Triangle de KETELAAR

4 Cristaux métalliques

Parmi les quatorze réseaux de BRAVAIS, trois ont une importance particulière : les réseaux cubique faces centrées (cF), hexagonal et cubique centré (cI). Ces trois réseaux permettent de comprendre l'organisation des structures adoptées par la plupart des métaux et qui sont :

- la structure cubique faces centrées (abrégée *c.f.c.*) ;
- la structure hexagonale compacte (abrégée *h.c.*) ;
- la structure cubique centrée (abrégée *c.c.*).

Les structures cubique faces centrées et hexagonale compacte correspondent à un assemblage particulier dit *assemblage compact*. La structure cubique faces centrées est étudiée en détail, les structures hexagonale compacte et cubique centrée sont présentées sommairement ; les caractéristiques structurales de ces deux dernières ne sont pas à connaître mais permettent d'appliquer les méthodes examinées sur la structure *c.f.c.* Dans le cadre de ce chapitre, nous utilisons l'approximation évoquée précédemment : les atomes assemblés dans une structure cristalline sont assimilés à des **sphères dures**, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, **impénétrables** et **non déformables**.

4.1 Définitions

Trois définitions sont utiles pour l'étude des métaux : la **coordinence**, la **compacité** et la **population**.

Coordinence

Définition

La **coordinence** d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).



Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinence, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinences différentes.

Dans le cas où un atome ou un ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un autre atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes A entourant B, est notée :

$$A/B = [\text{nombre}].$$

Compacité

Définition

La **compacité** d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Population

Définition

La **population** d'une maille est le nombre de motifs présents dans la maille.



Si le motif est un atome, comme dans le cas des métaux, la population se ramène aux nombre d'atomes par maille. Ceci n'est plus vrai dans le cas des cristaux ioniques.

4.2 Principe de construction des assemblages compacts

Si nous considérons tout d'abord un plan sur lequel nous cherchons à disposer des disques (lesquels représentent la projection dans le plan d'un atome sphérique), nous constatons qu'il n'existe qu'une seule possibilité de recouvrement du plan par des disques identiques de façon compacte, c'est-à-dire de telle manière que le rapport de la surface occupée par l'ensemble des disques à la surface totale soit maximale (voir figure 6.18).

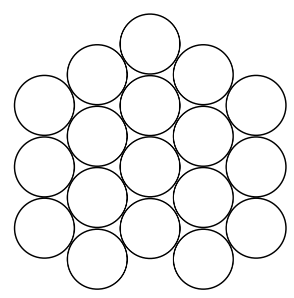


FIGURE 6.18 – Recouvrement d'un plan par des disques.

Chaque disque est en contact avec six disques voisins placés au sommet d'un hexagone régulier. La construction précédente étant valable pour des sphères, nous pouvons étendre le résultat à un plan recouvert de sphères. À partir du premier plan de sphères assemblées de manière compacte, considérons un deuxième plan de sphères parallèle au premier et cherchons à effectuer un remplissage de ce nouveau plan tout en respectant la condition de compacité maximale dans les trois directions de l'espace. Ceci est réalisé en utilisant un assemblage de sphères, identique au premier plan, positionné de manière à ce que les centres des sphères du deuxième plan se placent à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du premier plan (voir figure 6.19) :

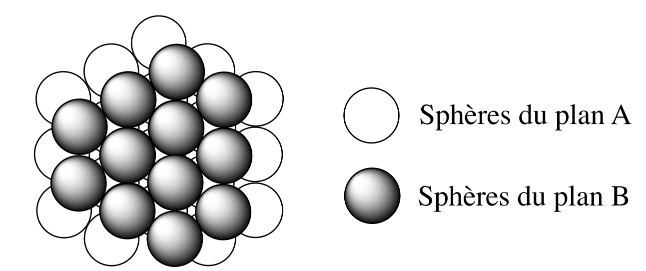


FIGURE 6.19 – Superposition compacte de deux plans de sphères.

Nous observons que cette opération engendre deux classes de triangles dans le premier plan selon que leur centre est recouvert ou non par une sphère dans le deuxième plan. Chaque atome du deuxième plan est en contact avec trois atomes du premier plan avec lesquels il forme un tétraèdre.

Si nous ajoutons un troisième plan de sphères sur les deux premiers, nous constatons qu'il existe maintenant deux possibilités qui satisfont la condition de compacité maximale :

• Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale des centres des sphères du premier plan, cet empilement est noté -A-B-A-B- (voir figure 6.20).

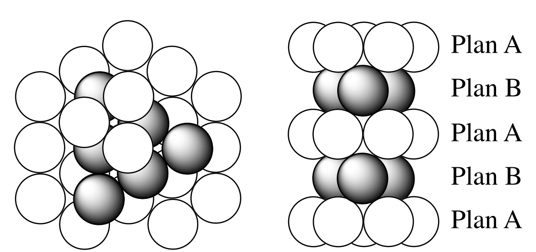


FIGURE 6.20 – Empilement A-B-A-B-A-B

• Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A et à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan B. Les centres des sphères de ce plan C se trouvent ainsi à la verticale des centres des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A mais non recouverts par les sphères du plan B, cet empilement est noté -A-B-C-A-B-C- (voir figure 6.21).

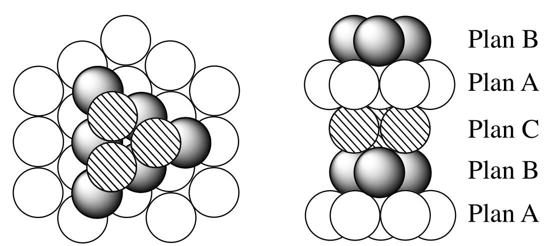


FIGURE 6.21 – Empilement A-B-C-A-B-C

Ces deux empilements de plans de sphères accolées sont les seuls qui satisfont la condition de compacité maximale et n'importe quel déplacement du troisième plan parallèlement à lui-même vers une autre position d'empilement compact ne permet d'obtenir que ces deux possibilités.

Dans les métaux purs, ces deux types de succession de plans atomiques simples (de densité surfacique maximale en atome) sont observées :

- (A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)
- (A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)

Ces principes de construction des assemblages compacts permettent de former deux structures : la structure **cubique faces centrées** (enchaînement ABCABC) et la structure **hexagonale compacte** (enchaînement ABAB).

4.3 Structure cubique faces centrées (*c.f.c.*)

La structure cubique faces centrées résulte d'un empilement infini de plan A, B et C.

Maille

La structure cubique faces centrées ne comporte pas de maille primitive, la maille de structure utilisée est un cube ; c'est une maille multiple d'ordre 4.

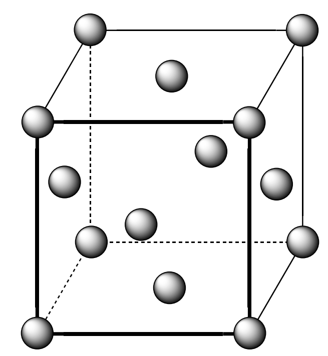


FIGURE 6.22 – Maille de la structure *c.f.c.*

Il y a coïncidence entre la maille du réseau et la maille de structure puisque les atomes se trouvent uniquement sur les nœuds du réseau.



Il est indispensable de bien percevoir que les plans A, B, C de l'empilement dans la structure *c.f.c.* ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube.

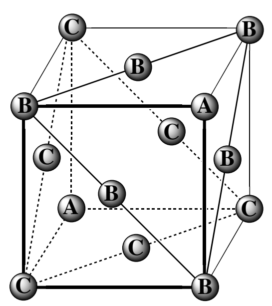


FIGURE 6.23 – Plan A, B, C et maille *c.f.c.*

La **population** de la maille s'obtient par dénombrement :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre des faces	2	6	3
Population de la maille			**4**

Coordinence

Dans la structure *c.f.c.* la coordinence d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur, d'où :

$$M/M = [12].$$

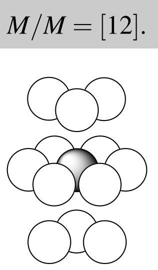


FIGURE 6.24 – Coordinence d'un atome dans la structure *c.f.c.*

Compacité

La compacité d'une structure *c.f.c.* est calculée à partir des paramètres de maille a (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes est : $V_{atomes} = 4\frac{4}{3}\pi r^3$, avec r le rayon de l'atome. L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a. Puisque trois atomes sont accolés sur la diagonale d'une face du cube, il vient $a = 2\sqrt{2}r$, ce qui conduit à l'expression :

$$V_{atomes} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}a^3.$$

Le volume occupé par la maille cubique est $V_{maille} = a^3$. La compacité est alors :

$$C_{(cfc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

Sites cristallographiques

Puisque la compacité d'une structure *c.f.c.* est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. Les structures compactes *c.f.c.* (et également *h.c.*) comportent deux types de sites, les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

Site octaédrique

Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Ceci est réalisé au moyen de trois atomes d'un plan formant un triangle et de trois atomes d'un plan parallèle formant également un triangle accolé au premier.

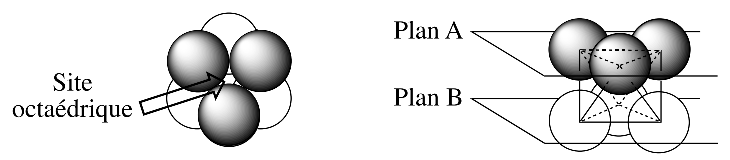
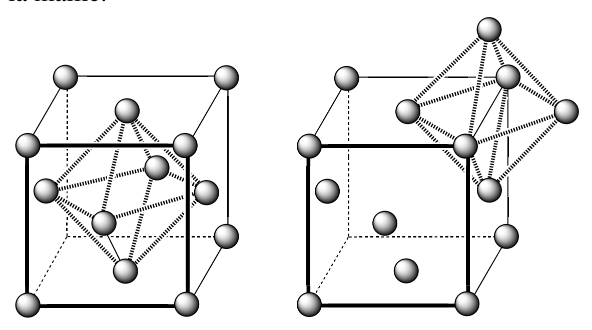


FIGURE 6.25 – Site octaédrique

La structure *c.f.c.* comporte quatre sites octaédriques par maille. Ils sont positionnés au centre et sur les arêtes de la maille.



Site octaédrique central — Site octaédrique latéral

FIGURE 6.26 – Site octaédrique dans la structure *c.f.c.*

Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les quatre mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc à $1+12/4=4$ sites octaédriques par maille.

On appelle **habitabilité** la valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure. Le calcul du rayon de cette sphère est réalisé en considérant le carré défini par quatre atomes de l'octaèdre et le rayon d'habitabilité est déterminé à partir du paramètre de maille a. Le rayon maximal de la sphère qu'il est possible d'insérer au centre de l'octaèdre (r_o) est égal à la demi-différence entre le paramètre de maille (a) et le diamètre d'un atome ($2.r_{atome}$) :

$$r_o = \frac{a}{2} - r_{atome}.$$

Comme les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de la maille, $a\sqrt{2} = 4r_{atome}$ ce qui conduit à $r_o = \frac{2}{\sqrt{2}}r_{atome} - r_{atome}$, soit :

$$r_o \approx 0,414 r_{atome}.$$

Site tétraédrique

Les sites tétraédriques (T) correspondent au volume disponible entre trois atomes d'un plan A formant un triangle et un atome d'un plan B voisin accolé aux trois atomes du plan A :

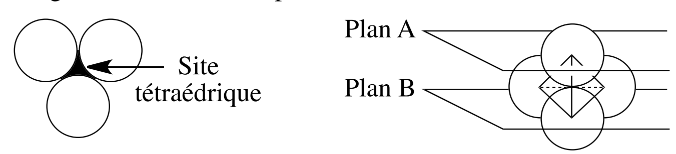


FIGURE 6.27 – Site tétraédrique

La structure *c.f.c.* possède huit sites tétraédriques par maille. Au sein d'une maille, les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille (atome d'un plan A) et les trois atomes contigus placés au centre des faces passant par ce sommet (atomes d'un plan B).

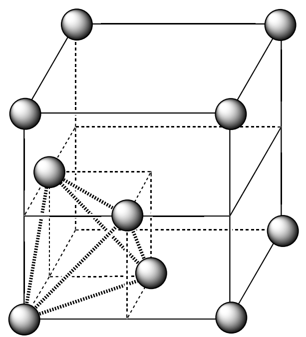


FIGURE 6.28 – Site tétraédrique dans la structure *c.f.c.*

Ces positions correspondent aux centres des huit cubes d'arête $\frac{a}{2}$. Tous ces sites appartiennent en propre à la maille, il n'existe pas de site tétraédrique partagé entre des mailles contiguës. L'habitabilité de ces sites s'effectue en considérant le tétraèdre défini par les quatre atomes :

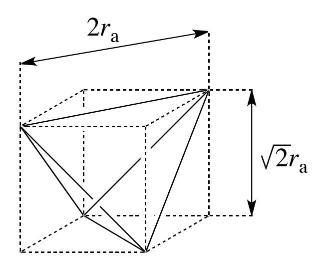


FIGURE 6.29 – Calcul du rayon maximal d'insertion dans un site tétraédrique

Le rayon d'habitabilité des sites tétraédriques de la structure *c.f.c.* est calculé de la manière suivante : le site tétraédrique est inscrit dans un cube d'arête $a/2$, telle que :

$$a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2r_{atome}$$

puisque les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de ce cube. Le carré de la diagonale de ce cube vaut :

$$\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(a\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2.$$

La demi-diagonale du cube est la somme du rayon de l'atome et du rayon du site tétraédrique :

$$r_t + r_{atome} = a\frac{\sqrt{3}}{4}.$$

D'après la relation entre a et r_{atome}, $a = 2\sqrt{2}r_{atome}$, le rayon d'habitabilité est :

$$r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) r_{atome} \approx 0,225 r_{atome}.$$

Les sites tétraédriques présentent, pour ces structures compactes, une habitabilité plus faible que les sites octaédriques. Les sites tétraédriques de la structure *c.f.c.* sont disposés tout autour du site octaédrique central. La position relative des différents sites dans la structure est résumée sur la figure 6.30

Une règle simple pour le dénombrement des sites est la suivante : la maille d'un assemblage compact contient un nombre de sites octaédriques égal au nombre d'atomes de la maille et un nombre de sites tétraédriques égal au double du nombre d'atomes de la maille.

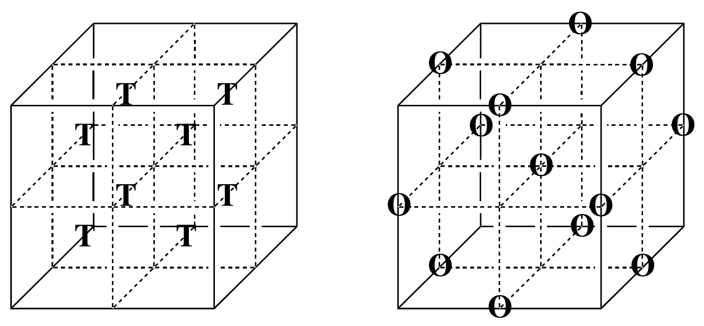


FIGURE 6.30 – Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure *c.f.c.*

Masse volumique

La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un métal à partir des paramètres de maille, c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille.

Le volume de la maille est : $V_M = a^3$. Comme cette maille comprend quatre atomes par maille, la masse des atomes contenus dans cette maille est $4.M/\mathcal{N}_A$, la masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Réciproquement, le paramètre de la maille peut être estimé à partir de la masse volumique :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M}{\mathcal{N}_A \rho}}.$$

Exercice résolu

Paramètre de maille du calcium

Déterminer le paramètre de maille du calcium (structure *c.f.c.*), sachant que sa masse volumique vaut 1550 kg·m^{-3} ($M_{\text{Ca}} = 40{,}08.10^{-3}$ kg·mol^{-1}, $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}).

Réponse :

D'après la formule ci-dessus, la masse volumique du calcium vaut : $\rho_{(\text{Ca})} = \dfrac{4M_{\text{Ca}}}{\mathcal{N}_A a^3_{(\text{Ca})}}$

d'où, la valeur du paramètre de maille a :

$$a_{(\text{Ca})} = \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{Ca}}}{\mathcal{N}_A \rho_{(\text{Ca})}}}$$

L'*application numérique* donne pour a :

$$a_{(\text{Ca})} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 40{,}08.10^{-3}}{1550 \times 6{,}022.10^{23}}} = 5{,}558.10^{-10}\ \text{m}$$

Soit 555,8 pm. La mesure, par diffraction des rayons X, du paramètre de maille du cristal de calcium donne 556 pm. La valeur calculée est en excellent accord avec la mesure.

4.4 Structure hexagonale compacte (*h.c.*)

La structure hexagonale compacte résulte d'un empilement infini de plans A et B. Elle est présentée ici en raison de son importance mais à titre d'exemple d'analyse d'une structure cristalline et de manière moins détaillée que dans le cas de la structure cubique faces centrées. Cette dernière doit être bien maîtrisée.

La maille de la structure hexagonale compacte est un prisme droit à base losange (formé de deux triangles équilatéraux).

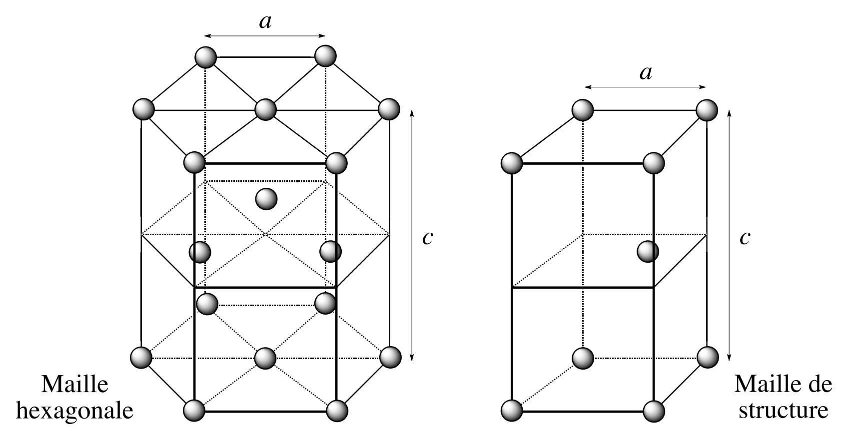


FIGURE 6.31 – Mailles de l'empilement *h.c.*

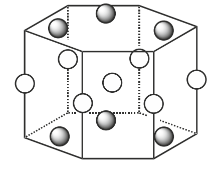
Néanmoins pour décrire usuellement la structure hexagonale compacte, cette maille est le plus souvent remplacée par un prisme droit à base hexagonale (auquel le terme de maille n'est appliqué que par extension puisqu'il ne s'agit pas d'un parallélépipède. Cette terminologie étant cependant consacrée par l'usage, nous nous y conformerons dans la suite du texte. Ce prisme droit correspond à une maille multiple d'ordre 3. La population de la maille hexagonale est déterminée en considérant les différents types d'atomes selon qu'ils appartiennent en propre à la maille ou sont partagés entre deux ou six mailles :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Sommets	6	12	2
Bases hexagonales	2	2	1
Plan intermédiaire	1	3	3
Population de la maille			**6**

Exercice résolu

Population d'une maille

La maille hexagonale de la structure *h.c.* est dessinée en utilisant trois plans successifs, un avec trois atomes, un avec sept atomes et un avec trois atomes.



○ Atomes des plans A

● Atomes des plans B

Montrer que la population de la maille est toujours six.

Réponse :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Arête	3	6	2
Base hexagonale	2	6	3
Plan intermédiaire	1	1	1
Population de la maille			**6**

La maille de structure comporte un nombre d'atomes égal au tiers de celui de la maille hexagonale. La coordinence d'un atome de la structure *h.c.* est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur.

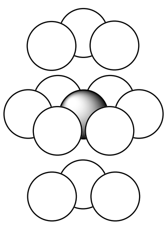


FIGURE 6.32 – Coordinence d'un atome dans la structure *h.c.*

La compacité d'une structure *h.c.* est calculée à partir des paramètres de maille a (longueur de l'arête de la base hexagonale) et c (hauteur du prisme). Le volume occupé par les atomes est (avec r le rayon de l'atome) :

$$V_{atomes} = 6\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right).$$

L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a. Puisque deux atomes sont accolés sur une arête de la base hexagonale, il vient $a = 2r$, ce qui conduit à l'expression : $V_{atomes} = \pi a^3$. Le volume occupé par la maille est égal à la hauteur (c) du prisme hexagonal multipliée par la surface de la base :

$$V_{maille} = c\left[6\left(a^2\frac{\sqrt{3}}{4}\right)\right] = \frac{3\sqrt{3}}{2}ca^2.$$

L'assemblage étant compact, il existe une relation entre c et a : c est égal au double de la hauteur H d'un tétraèdre régulier d'arête a. Le théorème de PYTHAGORE nous fournit la relation entre la hauteur H du tétraèdre, l'arête a et la hauteur de la face d'un triangle h (voir figure 6.33 :

$$a^2 = H^2 + \left(\frac{2}{3}h\right)^2$$

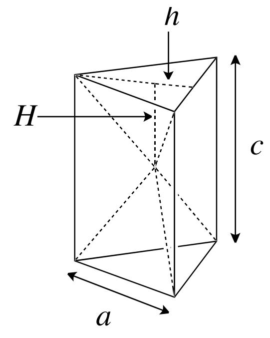


FIGURE 6.33 – H, a et c dans un double tétraèdre

Comme $h = a\cos 30°$, soit $h = a\frac{\sqrt{3}}{2}$, l'équation précédente devient :

$$a^2 = H^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2$$

La hauteur H d'un tétraèdre régulier de côté a vaut ainsi :

$$H = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2}.$$

Il vient alors :

$$H = a\sqrt{1-\frac{1}{3}} \qquad \text{soit :} \qquad c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

ce qui conduit à l'expression :

$$V_{maille} = 3\sqrt{2}a^3 \qquad \text{d'où la compacité :} \qquad C_{(hc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

La compacité de la structure *h.c.* est identique à celle de la structure *c.f.c.*, ce qui est cohérent avec le fait que ces deux structures obéissent au même principe de construction : celui de la compacité maximale.

Dans la structure *h.c.*, il existe 6 les sites octaédriques par maille hexagonale ; ils appartiennent tous en propre à la maille.

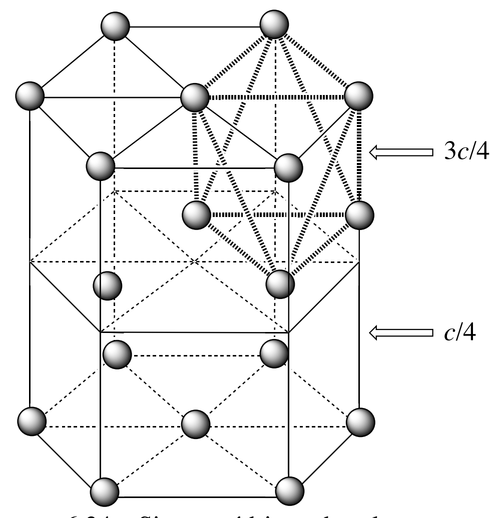
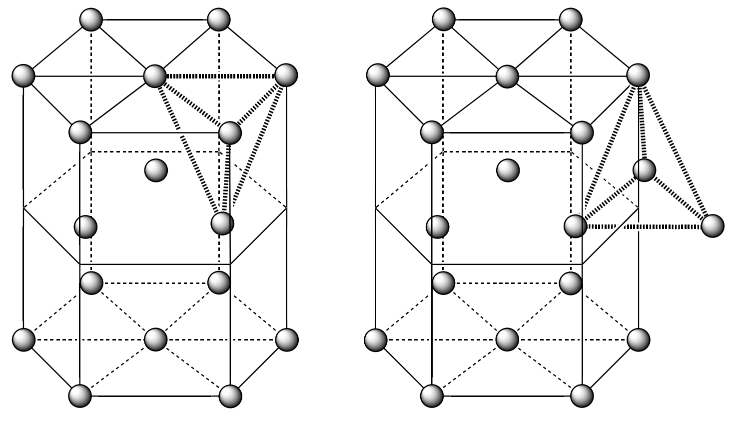


FIGURE 6.34 – Site octaédrique dans la structure *h.c.*

Trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de cote $\frac{3c}{4}$ et trois autres sites octaédriques dans le plan de cote $\frac{c}{4}$. L'habitabilité de ces sites est la même ($r_o \approx 0,414 r_{atome}$) que celle des sites octaédriques de la structure *c.f.c*

La maille de la structure *h.c.* possède douze sites tétraédriques par maille. Huit appartiennent en propre à la maille et douze sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines, soit $8+12(1/3)=12$.



Site tétraédrique propre Site tétraédrique partagé

FIGURE 6.35 – Sites tétraédriques dans la structure *h.c.*

Ici encore, l'habitabilité de ces sites est la même ($r_t \approx 0,225 r_{atome}$) que celle des sites tétraédriques de la structure *c.f.c*

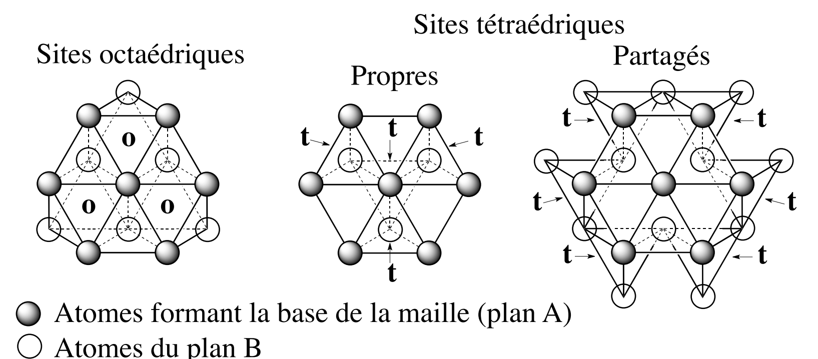


FIGURE 6.36 – Positions des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure *h.c*

La masse volumique se calcule selon le même principe que pour la structure *c.f.c.*. Le volume de la maille de la structure hexagonale compacte est le produit de la hauteur c du prisme hexagonal par la surface de la base (soit $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$), d'où :

$$V_{maille} = \frac{3\sqrt{3}}{2}ca^2.$$

Comme la maille comprend six atomes, la masse des atomes contenus dans la maille est $6M/\mathcal{N}_A$ (avec $\mathcal{N}_A$, constante d'AVOGADRO) la masse volumique en fonction des paramètres

de maille a et c sera donnée par :

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{M}{\mathcal{N}_A c a^2}.$$

Exercice résolu

Masse volumique du titane

Calculer la masse volumique du titane sachant qu'il cristallise dans la structure *h.c.* avec les paramètres de maille suivant $a = 295{,}1$ pm, $c = 469{,}2$ pm.
$M_{\mathrm{Ti}} = 47{,}88.10^{-3}$ kg·mol^{-1}, $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}.

Réponse :

D'après la formule ci-dessus, la masse volumique du titane vaut : $\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{M_{\mathrm{Ti}}}{\mathcal{N}_A c a^2}$.

L'*application numérique* donne :

$$\rho_{\mathrm{Ti}} = \frac{4 \times 47,88.10^{-3}}{\sqrt{3} \times 6,022.10^{23} \times 469,2.10^{-12} \times (295,1.10^{-12})^2} = 4494 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

La masse volumique mesurée est 4509 kg·m^{-3}, l'accord entre les deux valeurs est excellent (environ 0,3 % d'écart).

4.5 Assemblage non compact : structure cubique centrée (*c.c.*)

Les deux types structuraux précédents ne sont pas les seuls assemblages rencontrés dans les métaux. Il en existe un troisième qui diffère des précédents par sa compacité, ce qui indique que le critère géométrique de compacité maximale ne détermine pas l'organisation du solide métallique à lui seul. Cette structure cubique centrée ne comprend pas les plans A, B et C rencontrés dans les structures *h.c.* et *c.f.c.* mais est organisée différemment.

La maille utilisée pour décrire la structure est une maille multiple d'ordre 2 ; c'est un cube qui comporte deux atomes par maille (voir figure 6.37).

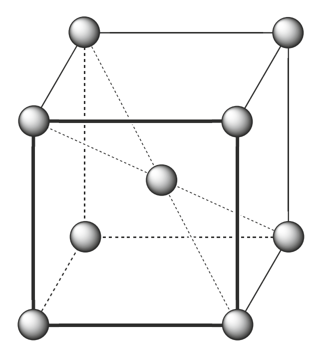


FIGURE 6.37 – Maille de la structure *c.c.*

Un dénombrement permet d'obtenir la population de la maille :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre du cube	1	1	1
Population de la maille			**2**

Dans la structure *c.c.* la coordinence d'un atome est égale à 8 ; l'atome du centre de la maille est au contact des atomes des sommets de la maille (voir figure 6.38).

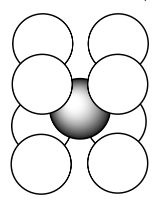


FIGURE 6.38 – Coordinence d'un atome dans la structure *c.c.*

Chaque atome d'un sommet est au contact de huit atomes au centre des mailles contiguës, les atomes des sommets et des centres des mailles ont donc la même coordinence, d'où : $M/M = [8]$.

La compacité d'une structure *c.c.* est inférieure à celle des structures *h.c.* et *c.f.c.* Elle est calculée à partir du paramètre de maille a (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes (avec r le rayon de l'atome) est :

$$V_{atomes} = 2(\frac{4}{3}\pi r^3).$$

L'assemblage n'est pas compact, mais ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a. Comme trois atomes sont tangents selon la diagonale principale du cube, celle ci vaut 4 fois le rayon de l'atome. D'après le théorème de PYTHAGORE, l'arête du cube vaut :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$$

ce qui donne l'expression du volume occupé par les atomes :

$$V_{atomes} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}a^3.$$

Le volume occupé par la maille cubique est : $V_{maille} = a^3$, la compacité est donc :

$$C_{(cc)} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68.$$

La structure *c.c.* ne comprend pas de sites octaédriques et tétraédriques réguliers en raison du mode d'empilement non compact.

Comme précédemment, la masse volumique d'un métal est calculée à partir du paramètre de maille a de la structure cubique faces centrées ; le volume de la maille est $V_M = a^3$. Comme cette maille comprend deux atomes par maille, la masse des atomes contenus dans la maille est $2M/\mathcal{N}_A$, la masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3}.$$

Il existe aujourd'hui de nombreux logiciels gratuits de visualisation des structures cristallines. Leur utilisation permet de se familiariser avec les principaux paramètres des structures cristallines : maille, coordinence, compacité, population *etc.* et d'identifier les sites cristallographiques ; leur usage est recommandé. Citons le logiciel *Mercury*, distribué gratuitement par le *CCDC* (*Cambridge Crystallographic Database Center*, téléchargeable sur le serveur : http ://www.ccdc.cam.ac.uk/) ou le logiciel *Diamond*, plus simple, dont la version de démonstration suffit (téléchargeable sur le serveur : http ://www.crystalimpact.com/diamond/). Les fichiers de description d'environ 4000 structures cristallines minéralogiques sont disponibles sur le serveur : http ://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php.

4.6 Structures cristallines des principaux métaux

La table 6.7 présente la structure adoptée par les principaux métaux du tableau périodique. La plupart des métaux de transition et les métaux lourds adoptent une structure *c.f.c.* ou *h.c.* ; les exceptions sont l'étain, le manganèse, le gallium, l'indium, l'uranium et les actinides.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	Be											B
cc	*hc*											
Na	Mg											Al
cc	*hc*											*cfc*
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
cc	*cfc*	*hc*	*hc*	*cc*	*cc*	–	*cc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*hc*	–
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
cc	*cfc*	*hc*	*hc*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	*hc*	–
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
cc	*cc*	–	*hc*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	–	*hc*

TABLE 6.7 – Fréquence des structures dans le tableau périodique

En rapprochant les trois structures adoptées par les métaux de la position du métal dans le tableau périodique, quelques régularités émergent :

- les métaux alcalins adoptent une structure non compacte *c.c.* ;
- les métaux alcalino-terreux adoptent une structure compacte *c.f.c.* ou *h.c.*, à l'exception du baryum ;

- les métaux des groupes 3, 4, 5, 6, 7 et 8 adoptent une structure compacte *h.c.* ou non compacte *c.c.* ;
- les métaux des groupes 9, 10, 11 et 12 adoptent une structure compacte : *c.f.c.*, plus rarement *h.c.*.

Ces régularités indiquent que le nombre d'électrons de valence du métal possède un rôle essentiel dans la structure adoptée par le métal, celle-ci ne repose pas uniquement sur des considérations géométriques. Si les structures *c.f.c.* sont le plus souvent régulières, les structures *h.c.* s'approchent plus ou moins de la structure hexagonale compacte idéale. Cet écart à l'idéalité peut être évalué en examinant le rapport c/a des structures *h.c.* analysées par diffraction des rayons X.

Métal	c	a	c/a
Béryllium	3,58	2,39	1,498
Magnésium	5,21	3,21	1,623
Zinc	4,95	2,66	1,861
Cobalt$_\alpha$	4,08	2,51	1,625
Cadmium	5,62	2,98	1,886
Titane	4,68	2,95	1,586
Maille idéale			1,633

TABLE 6.8 – Paramètres de maille et rapport c/a de quelques métaux courants

Le rapport c/a observé table 6.8 est en général proche de la valeur théorique de la maille idéale (1,633). Dans le cas du zinc ou du cadmium, les atomes qui se trouvent dans le plan compact sont plus proches les uns des autres que leurs voisins immédiats situés dans un plan contigu ; la différence de distance est de l'ordre de 10 % dans le cas du zinc. Ceci indique que des facteurs autres que géométriques (notamment le nombre d'électrons de la couche externe *d*) peuvent avoir une influence non négligeable sur la structure du cristal.

Allotropie

Certains métaux (le scandium, le titane, le fer, le zirconium, le molybdène, le baryum et l'hafnium) sont susceptibles de se présenter sous différentes variétés allotropiques. Un métal peut subir une transformation de son réseau sous l'effet de la température, ainsi le titane est hexagonal compact en dessous de 882 °C et adopte, au-dessus de cette température, une structure cubique centrée. Un autre exemple est celui du fer pur qui existe sous différentes formes allotropiques : le fer$_\alpha$ qui est la forme stable à température ambiante (jusqu'à 910 °C) et présente une structure cubique centrée, le fer$_\gamma$, forme stable entre 910 et 1350 °C qui présente une structure cubique faces centrées (voir chapitre 1 *Transformation de la matière*, page 13 la présentation du phénomène de recalescence du fer)

Exercice résolu

Masse volumique à partir de la maille

La masse volumique du titane est de 4509 $kg{\cdot}m^{-3}$. Comparer cette valeur à celle obtenue à partir du rayon métallique du titane (147,0 pm) en considérant une structure *h.c.*. La relation entre les paramètres de maille a et c et le rayon de l'atome dans la structure *h.c.* est :
$c = a\sqrt{8/3}$ et $a = 2r_{(atome)}$ ($M_{\text{Ti}} = 47{,}90.10^{-3}$ $kg{\cdot}mol^{-1}$, $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}).

Réponse :

Dans le titane adoptant une structure hexagonale compacte, le volume de la maille est :

$$V = \frac{4}{\sqrt{3}}ca^2.$$

] La masse volumique d'une structure hexagonale en fonction de a et c est :

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}}\frac{M_{\text{Ti}}}{\mathcal{N}_A ca^2}.$$

En écrivant a et c en fonction de r_{Ti} et en simplifiant, on obtient :

$$\rho_{(\text{Ti})} = \frac{M_{Ti}}{4\sqrt{2}.\mathcal{N}_A r^3_{(\text{Ti})}}.$$

L'*application numérique* donne :

$$\rho_{(\text{Ti})} = \frac{47,90.10^{-3}}{4\sqrt{2}\times 6,022.10^{23}\times(147,0.10^{-12})^3} = 4426\ \text{kg}{\cdot}\text{m}^{-3}.$$

La valeur calculée à partir du rayon métallique est différente de 2 % environ de la valeur mesurée car l'empilement dans le cas du titane n'est pas strictement compact. Le rapport $c/a = 1,5864$ montre que cette maille est légèrement déformée (la structure hexagonale compacte idéale possède un rapport $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$).

5 Cristaux covalents

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite, peuvent être décrites au moyen des assemblages examinés précédemment. Ces assemblages correspondent à des empilements non compacts.

5.1 Le diamant

Le diamant cristallise dans un réseau cubique dans lequel la longueur de l'arête de la maille est de 356,7 pm. Les atomes de carbone sont distants les uns aux autres de 154,5 pm ; les angles $\widehat{\text{CCC}}$ sont de 109°28'.

La structure de la maille du diamant peut être rapprochée d'une maille cubique faces centrées possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone (voir figure 6.39) ; les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille (le dessin de droite

montre en gris les atomes de carbone occupant des sites tétraédriques et en noir les atomes de carbone positionnés sur une structure *c.f.c.*).

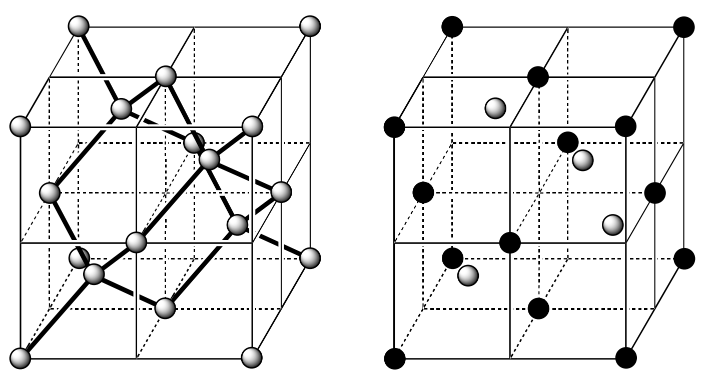


FIGURE 6.39 – Maille du carbone diamant

Cette description de la maille du carbone diamant au moyen d'une maille *c.f.c.* avec la moitié des sites tétraédriques occupés prête à confusion car elle ne prend pas en compte le volume réel des atomes. Les atomes de carbone de la structure *c.f.c.* dans le diamant ne constituent pas un assemblage compact. Si tel était le cas, les sites tétraédriques dont le rayon d'habitabilité est de $0,225 r_{atome}$ ne permettraient pas l'insertion d'atomes de carbone sans une déformation importante de la structure.

Le dénombrement des atomes contenus dans la maille du diamant est :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Face	2	6	3
Intérieur	1	4	4
Population de la maille			**8**

Coordinence et compacité

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone, chacun de ces atomes étant au centre d'un tétraèdre défini par les quatre plus proches voisins ; la coordinence des atomes de carbone dans le diamant est : $C/C = [4]$.

Bien que la compacité du diamant ne puisse être définie aussi rigoureusement que dans le cas des métaux pour lesquels l'approximation sphérique des atomes est raisonnable, une valeur approchée de cette compacité permettant la comparaison avec les métaux peut être déterminée au moyen du rayon de covalence du carbone ($\frac{154}{2} = 77$ pm). La longueur d'une liaison carbone – carbone est égale à la moitié de la diagonale d'un cube d'arête *a*/2. Le

rapport entre l'arête a et le rayon de covalence r_C est donc :

$$a = \frac{8r_C}{\sqrt{3}}.$$

La compacité d'une telle structure est alors :

$$\frac{V_{atome}}{V_{maille}} = \frac{8\frac{4}{3}\pi r_C^3}{(\frac{8}{\sqrt{3}}r_C)^3} \qquad \text{soit :} \qquad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

soit moins de la moitié de la compacité d'une structure *c.f.c.* Comparé un à cristal métallique de type *c.f.c.*, le diamant possède une plus faible compacité. Cette comparaison doit cependant être manipulée avec précaution, en raison de l'utilisation de grandeurs différentes employées lors du calcul des compacités : rayon métallique dans un cas, rayon de covalence dans l'autre ; les rayons de covalence des éléments sont plus faibles que leurs rayons métalliques.

Propriétés physiques

La masse volumique calculée du diamant est donnée par : $\rho = \frac{8M_C}{\mathcal{N}_A a^3}$.

En prenant $M_C = 12{,}01.10^{-3}$ kg·mol^{-1}, on obtient une masse volumique :

$$\rho = \frac{8 \times 12,01.10^{-3} \times 10^{36}}{6,022.10^{23} \times (356,7)^3} = 3515 \text{ kg·m}^{-3}.$$

ce qui est en excellent accord avec la valeur observée : 3514 kg·m^{-3}.

La structure tridimensionnelle du carbone diamant au sein de laquelle les atomes sont associés par des liaisons très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables :

- une **température de fusion très élevée** ($\Theta_F > 3550$ °C en atmosphère inerte) ;
- une **dureté très élevée** (10 sur l'échelle de dureté de MOHS, valeur la plus élevée, le diamant raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun) ;
- un très **faible coefficient de dilatation volumique** $1{,}06.10^{-6}$ K^{-1} ;
- une **conductivité électrique très faible** (10^{-14}-10^{-16} Ω^{-1}·cm^{-1}) qui fait du diamant un isolant (les électrons de la structure ne sont pas mobiles).
- une conductivité thermique exceptionnelle (entre 1000 et 2600 W·m^{-1}·K^{-1}, un métal comme le cuivre possède une conductivité thermique de 390 W·m^{-1}·K^{-1}), liée aux vibrations cohérentes des atomes de la structure ; le diamant paraît froid au toucher.

D'autres solides covalents possèdent la même structure : le silicium ($a = 543$ pm), le germanium ($a = 565{,}7$ pm), l'étain gris (ou étain α, $a = 649{,}1$ pm) mais pas les mêmes propriétés mécaniques ou électriques.

5.2 Le graphite

Dans le graphite α, la forme la plus commune, les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles (il s'agit des plans réticulaires pour lesquels la densité surfacique d'atomes est maximale) avec une alternance de type AB (voir figures 6.40 et 6.16 page 319).

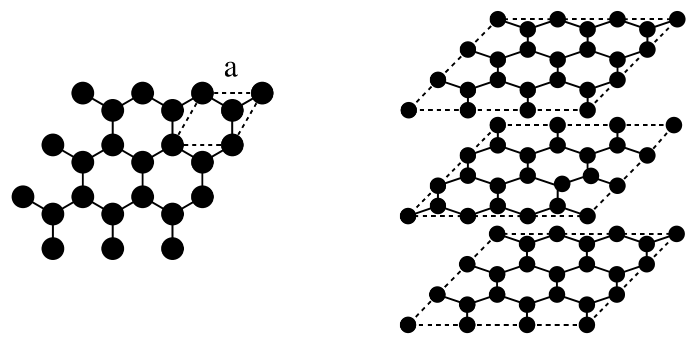


FIGURE 6.40 – Structure du carbone graphite

La maille du graphite est hexagonale, les paramètres sont $a = 245{,}1$ pm ; $c = 670{,}8$ pm

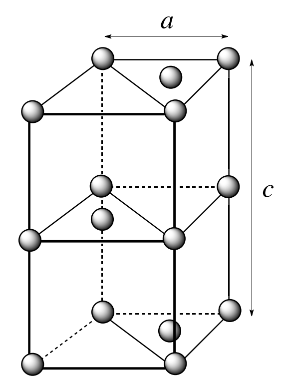


FIGURE 6.41 – Maille du graphite

Comme c/a est égal à 2,36, la **structure n'est pas compacte**. La maille contient 4 atomes par maille ; le dénombrement de ces atomes est le suivant :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Base	2	2	1
Arête latérale	4	4	1
Intérieur	1	1	1
Population de la maille			**4**

À la différence du diamant dans lequel le type de liaison entre les atomes de carbone est unique dans tout le cristal, le graphite met en jeu deux types de liaison :

- des liaisons covalentes au sein des plans, plus courtes (141,5 pm) et plus solides que celles du diamant ;
- des liaisons de type van der WAALS perpendiculairement aux plans, plus longues et moins solides (335,4 pm) que celles du diamant.

Cette anisotropie des liaisons entre atomes de carbone dans le graphite permet d'expliquer l'anisotropie de certaines propriétés physico-chimiques du graphite (la conductivité électrique notamment). D'autre part, la faible énergie des liaisons de van der WAALS entre les plans explique leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres et ainsi le caractère lubrifiant du graphite. Cependant, des études récentes montrent que l'insertion de gaz entre les plans est en partie responsable du caractère lubrifiant du graphite (sous vide, les propriétés lubrifiantes du graphite sont diminuées d'un facteur 8).

Exercice résolu

Paramètre de la maille du germanium

La masse volumique du germanium est de 5323 kg·m^{-3}, sa masse molaire atomique de 72,61.10^{-3} kg·mol^{-1}. Sachant qu'il possède la maille du diamant, déterminer le paramètre de la maille ($\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}).

Réponse :

Le diamant possède une maille cubique comportant 8 atomes par maille. La relation entre la masse volumique et le paramètre de maille est :

$$\rho = \frac{8M_{\mathrm{Ge}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

d'où :

$$a = \sqrt[3]{\frac{8M_{\mathrm{Ge}}}{\rho \mathcal{N}_A}}$$

Application numérique : $a_{\mathrm{Ge}} = \sqrt[3]{\frac{8 \times 72{,}61.10^{-3}}{5323 \times 6{,}022.10^{23}}} = 565{,}9.10^{-12}$ m.

La valeur expérimentale du paramètre a_{Ge} déterminée par diffraction des rayons X est de 565,8 pm en excellent accord avec la valeur déterminée par le calcul.

6 Cristaux ioniques

Généralités

Les cristaux ioniques sont composés d'ions de signes contraires et leur interaction dans les cristaux ioniques est modélisée par :

- une **interaction coulombienne** entre ions dont l'énergie varie comme l'inverse de la distance entre ceux-ci, stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de signe opposé ;
- une **interaction répulsive** à très courte distance, qui s'explique par le principe de PAULI ;

ces deux interactions conduisant à l'existence d'une distance d'équilibre. Les ions sont décrits comme des **sphères dures chargées**.

Pour avoir une contribution coulombienne stabilisante, chaque ion s'entoure d'un maximum d'ions de signe opposé, ces ions de signe différent étant alors en contact.

Les gros ions (les anions en règle générale) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) ; la proposition inverse n'est pas valable : en effet à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion. Ainsi les cations s'entourent d'un nombre maximal et ce nombre est fonction des tailles relatives des anions et des cations.

Structures AB

En première approximation, le type structural adopté par un composé ionique constitué d'un anion et d'un cation dépend du rapport des rayons ioniques (r_+/r_-). Il est possible de distinguer quatre grands domaines dont les principales caractéristiques sont présentées table 6.9 :

r_+/r_-	0,15 – 0,23	0,23 – 0,41	0,41 – 0,73	0,73 – 1,37
Figure de coordination	Triangle équilatéral	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Coordinence	3	4	6	8
Type	BN	ZnS	NaCl	CsCl
Exemples	BN	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

TABLE 6.9 – Taille des ions et coordination dans les solides ioniques AB

Les caractéristiques de ces différents types structuraux peuvent être établies en examinant l'évolution du rapport r_+/r_- en considérant un cation et un ensemble d'anions.

• Dans une situation initiale pour laquelle $r_+ = r_-$, la structure stable de compacité maximale est du type *chlorure de césium*, chaque cation est au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des anions. Lorsque le rapport r_+/r_- diminue, les anions arrivent au contact les uns des autres. Dans cette situation, la relation entre r_+ et r_- permet de calculer le rayon limite du cation présent dans la cavité centrale : l'arête du cube est égale à $2r_-$ et la diagonale du cube vaut $2(r_+ + r_-)$. Le rapport entre la diagonale d'un cube et son arête est égal à $\sqrt{3}$, il vient :

$$2(r_+ + r_-) = 2\sqrt{3}r_-$$

d'où :

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{3} - 1\right) = 0,73r_-$$

• Lorsque $r_+ < 0,73r_-$, le cation ne remplit pas la cavité centrale et l'ensemble adopte une structure plus compacte correspondant au type *chlorure de sodium*. Dans ce type structural de coordinence 6, chaque cation est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête de l'octaèdre est égale à $2r_-$ et la diagonale vaut $2(r_+ + r_-)$. Le rapport entre la diagonale d'un octaèdre et son arête est égal à $\sqrt{2}$, il vient :

$$2(r_+ + r_-) = 2\sqrt{2}r_-$$

d'où :

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{2}-1\right) = 0,41r_-.$$

• Lorsque $r_+ < 0,41r_-$, un autre type structural tend à se réaliser : la structure de *type blende*. Dans ce type structural de coordinence 4, chaque cation est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête du tétraèdre est égale à $2r_-$, à partir des calculs effectués sur les sites tétraédriques, on montre que :

$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}\sqrt{2}r_-$$

d'où :

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right) = 0,22r_-.$$

• Lorsque l'ion positif devient encore plus petit ($r_+ < 0,22r_-$), un dernier type structural, assez rare, peut se réaliser, celui du *nitrure de bore* ou graphite blanc. Dans ce type structural de coordinence 3, chaque cation est au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par des anions. Le côté du triangle est égal à $2r_-$ et on montre que :

$$r_+ + r_- = \frac{2}{\sqrt{3}}r_-$$

d'où :

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{\frac{4}{3}}-1\right) = 0,15r_-.$$

Trois types structuraux AB (encore notés MX) sont examinés ici : les types CsCl, NaCl et ZnS.

Structure type CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique simple. L'ion césium occupe le centre de la maille et est entouré par huit ions chlorure qui occupent les sommets du cube. Chaque ion est entouré de huit voisins de signe contraire, la maille de structure contient un ion chlorure et un ion césium.

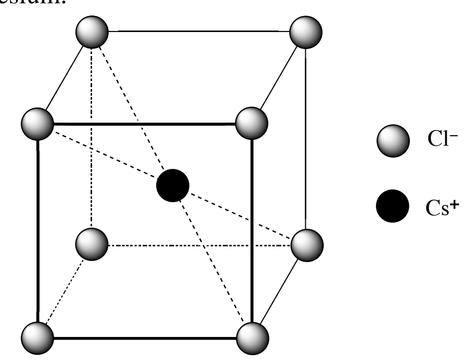


FIGURE 6.42 – Structure du chlorure de césium

Les positions des ions Cl^- et Cs^+ sont équivalentes, les coordinences sont égales :

$$Cl^-/Cs^+ = [8] \quad \text{et} \quad Cs^+/Cl^- = [8].$$

Comme les ions sont tangents selon la diagonale du cube, on a la relation :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

Exemples de solides ioniques possédant la structure chlorure de césium :

Cristal	CsBr	CsCl	CsI	NH_4Br	NH_4Cl
r_+/r_-	1,00	0,80	0,73	0,68	0,59
a / pm	429	412	457	406	388

TABLE 6.10 – Rapports r_+/r_- des structures de type CsCl et paramètres de maille

La comparaison des rapports r_+/r_- dans la table 6.10 montre que le modèle purement géométrique ne s'applique pas à toutes les structures examinées. Dans le cas des espèces NH_4Br et NH_4Cl, l'approximation sphérique appliquée à l'ion NH_4^+ est certainement trop éloignée de la réalité.

Structure type NaCl

Le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium occupent le milieu des arêtes de la maille et le centre de la maille (c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau des anions). Chaque ion est entouré de six voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un octaèdre dont il est le centre.

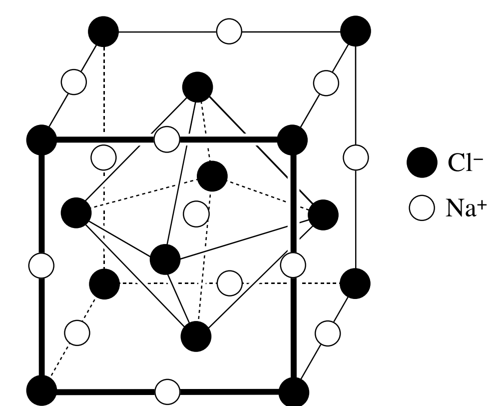


FIGURE 6.43 – Structure du chlorure de sodium

La maille de structure contient 4 ions chlorure et quatre ions sodium. Les positions des ions Cl^- et Na^+ sont équivalentes, les coordinences sont égales :

$$Cl^-/Na^+ = [6] \quad \text{et} \quad Na^+/Cl^- = [6].$$

Les ions sont tangents selon une arête du cube, on a la relation :

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2}.$$

Exemples de solides ioniques possédant la structure chlorure de sodium :

Cristal	KF	CaO	KCl	KBr	LiF	NaCl	NaI	LiBr
r_+/r_-	1,00	0,80	0,73	0,68	0,59	0,54	0,45	0,40
a / pm	533	480	628	659	402	563	646	549

TABLE 6.11 – Rapports r_+/r_- des structures de type NaCl et paramètres de maille

La table 6.11 indique que les valeurs du rapport r_+/r_- s'écartent notablement des domaines de stabilité déterminés précédemment ; le fluorure de potassium cristallise dans le système NaCl avec $r_+/r_- = 1$ alors que la limite r_+/r_- est de 0,73. Le critère géométrique n'est donc pas suffisant pour expliquer la stabilité des structures.

Structure type ZnS

La blende (sulfure de zinc) possède une structure voisine de celle du diamant. Elle cristallise dans un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les ions sulfure (S^{2-}), les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de la maille. Chaque ion est entouré de quatre voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un tétraèdre dont il est le centre.

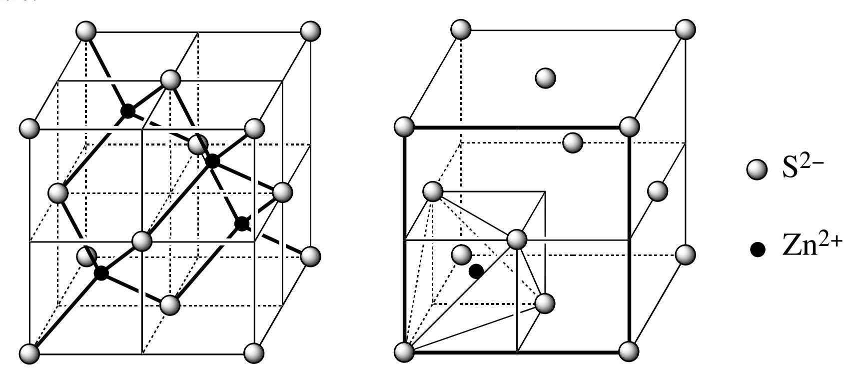


FIGURE 6.44 – Structure de la blende

La maille de structure contient 4 ions sulfure et quatre ions zinc. Les positions des ions S^{2-} et Zn^{2+} sont équivalentes, les coordinences sont égales : S^{2-}/Zn^{2+} = [4] et Zn^{2+}/S^{2-} = [4]. Comme les ions sont tangents selon la diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$, on a la relation :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

Exemples de solides ioniques possédant la structure blende :

Cristal	HgS	AgI	CdS	CuCl	ZnS	CuI	BeS
r_+/r_-	0,54	0,52	0,51	0,42	0,40	0,35	0,20
a / pm	585	647	583	542	541	605	486

TABLE 6.12 – Rapports r_+/r_- des structures de type ZnS et paramètres de maille

Ici encore, les valeurs expérimentales rassemblées table 6.12 montrent que le critère géométrique est insuffisant pour expliquer la stabilité de la structure blende pour tous les composés qui cristallisent selon ce type.

7 Cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type. L'énergie de cohésion provient de liaisons de type van der WAALS et parfois de liaisons hydrogène. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure *c.f.c.*. Les molécules diatomiques telles que H_2, CO, N_2 s'associent dans des empilements *h.c.* à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes ; ce mouvement confère à la molécule une symétrie sphérique dynamique.

Un exemple remarquable de cristal moléculaire est constitué par la glace I, forme cristallisée de l'eau à 0 °C et à pression atmosphérique. Les molécules d'eau cristallisent dans une structure hexagonale (voir figure 6.45), chaque molécule est liée à quatre voisins par des liaisons hydrogène : deux liaisons à partir des doublets non liants de l'atome d'oxygène et deux à partir des atomes d'hydrogène de la molécule.

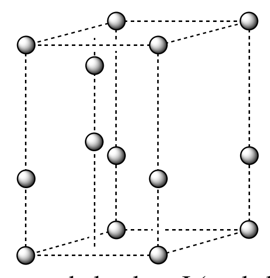


FIGURE 6.45 – Maille de structure de la glace I (seuls les oxygènes sont représentés)

Chaque atome d'oxygène possède deux atomes d'hydrogène proches et deux atomes d'hydrogène éloignés. Les angles $\widehat{\text{OOO}}$ sont très proches de 109,5°, alors que les angles $\widehat{\text{HOH}}$ sont de 105°(voir figure 6.46).

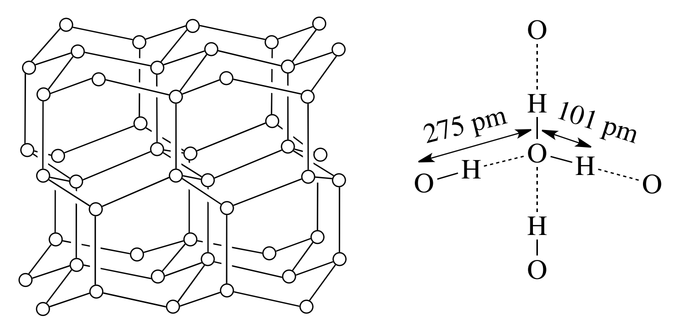


FIGURE 6.46 – Structure de la glace I (seuls les atomes d'oxygènes sont représentés)

Les liaisons hydrogène confèrent à la glace une grande énergie de cohésion qui peut être estimée à partir de l'enthalpie de sublimation ((grandeur thermodynamique correspondant à l'énergie à fournir pour sublimer une mole de solide) de la glace. Cette enthalpie est de 50,8 kJ·mol^{-1} et chaque molécule est liée globalement par deux liaisons hydrogène (4 liaisons en tout mais le partage de chaque liaison hydrogène avec une autre molécule impose de diviser par deux le nombre de liaisons). L'énergie de la liaison hydrogène dans l'eau peut être estimée à 25,4 kJ·mol^{-1} en considérant que la cohésion du solide n'est due qu'à ce seul facteur.

Il est possible de calculer la masse volumique de la glace I ; les paramètres de la maille de structure sont $a = 452$ pm et $c = 737$ pm et la maille contient 4 molécules d'eau (une à chaque sommet comptant pour 1/8, une sur chaque arête latérale partagée entre quatre mailles comptant pour 1/4 et 2 à l'intérieur de la maille lui appartenant en propre). La masse volumique calculée de la glace est alors :

$$\rho = \frac{8M}{\sqrt{3}.\mathcal{N}_A ca^2}$$

soit *numériquement* :

$$\rho = \frac{144,12}{\sqrt{3} \times 6,022.10^{23} \times 737 \times 452^2.10^{-36}} = 0{,}917 \text{ kg·m}^{-3}.$$

La valeur calculée est en très bon accord avec la valeur expérimentale $\rho = 0{,}92$ kg·m^{-3}. L'eau est une espèce chimique dont le comportement est inhabituel puisqu'elle est plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide. La fusion de la glace s'accompagne d'une destruction partielle des liaisons hydrogène et conduit à un état dans lequel les molécules sont en moyenne plus proches les unes des autres.

La glace existe sous de nombreuses variétés allotropiques distinctes (neuf sont bien établies) ; l'obtention de chaque variété est déterminée par des conditions de température et de pression spécifiques. La variété allotropique glace III se forme au dessous de -20 °C à des pressions comprises entre 2 et 4 kbar. Cette variété possède une structure de type diamant : les oxygènes de la molécule d'eau sont positionnés sur les nœuds d'un réseau *c.f.c.* ainsi qu'au centre

d'un site tétraédrique sur deux de la maille comme les atomes de carbone dans le diamant. Cette variété allotropique de la glace possède une masse volumique de 1,16 $kg{\cdot}m^{-3}$.

Pour les cristaux moléculaires en général, à mesure que la symétrie de la molécule qui constitue le cristal diminue, celle des cristaux diminue également ; ainsi, la plupart des molécules organiques cristallisent dans des organisations de basse symétrie (orthorhombique, monoclinique ou triclinique).

Exercice résolu

Masse volumique du benzène cristallisé

Le benzène (C_6H_6) cristallise à 100 K dans le système rhomboédrique à raison de 4 molécules par maille. La masse molaire moléculaire du benzène est $78{,}11.10^{-3}$ $kg{\cdot}mol^{-1}$.Les paramètres de maille sont $a = 678{,}1$ pm, $b = 740{,}9$ pm, $c = 945{,}4$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ °. Calculer la masse volumique du benzène cristallisé. ($\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}). Comparer la valeur obtenue à la masse volumique du benzène liquide ($\rho_{(\ell)} = 873{,}6$ $kg{\cdot}mol^{-1}$ à 25 °C)

Réponse :

Le volume de la maille vaut : $V_{maille} = abc$; la masse d'une maille est : $m_{maille} = \dfrac{4m_{benzene}}{\mathcal{N}_A}$.

La masse volumique du benzène cristallisé vaut : $\rho_{(s)} = \dfrac{m_{maille}}{V_{maille}}$, soit :

$$\rho_{(s)} = \frac{4 \times 78,11.10^{-3}}{678,1 \times 740,9 \times 945,4 \times (10^{-12})^3 \times 6,022.10^{23}} = 1092 \text{ kg}{\cdot}\text{mol}^{-1}.$$

Soit une valeur 25 % plus élevée que la masse volumique du benzène liquide à température ambiante. Le benzène cristallisé correspond à une organisation plus compacte de la matière que l'état liquide.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Les quatre catégories de cristaux : métallique, ioniques, moléculaires, covalents.
- La définition d'une maille
- La définition de la coordinence d'un atome dans une maille
- La définition de la compacité d'une maille.
- La définition de la population d'une maille.
- Les empilements compacts -A-B-A-B- et -A-B-C-A-B-C-.
- Les caractéristiques de la maille cubique faces centrées
- Les sites octaédriques et leur positionnement dans la maille
- Les sites tétraédriques et leur positionnement dans la maille
- L'habitabilité des sites octaédrique et tétraédrique.
- Les trois types de cristaux ioniques *MX* (CsCl, NaCl, ZnS).
- La structure type diamant.
- La structure type glace I.

SAVOIRS-FAIRE

- Décrire un cristal parfait comme assemblage de mailles parallélépipédiques.
- Déterminer la coordinence d'un atome ou d'un ion dans un cristal.
- Déterminer la population d'une maille.
- Calculer la compacité d'une structure.
- Calculer la masse volumique d'un solide à partir des paramètres de maille.
- Calculer le paramètre d'une maille à partir de la masse volumique du solide.
- Positionner les sites octaédriques et tétraédriques dans une maille *c.f.c.*
- Calculer l'habitabilité d'un site octaédrique ou tétraédrique.
- Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
- Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- Identifier les liaisons covalentes, les interactions de VAN DER WAALS et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.
- Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de VAN DER WAALS et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

MOTS-CLÉS

- alliages
- compacité
- coordinence
- cristal covalent
- cristal ionique
- habitabilité
- maille de structure
- maille hexagonale
- maille multiple
- nœud du réseau
- paramètre de maille
- site octaédrique
- site tétraédrique
- cubique faces centrées

Activité documentaire : les alliages

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux, ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage. Différents types d'alliages sont rencontrés, et nous décrirons quelques alliages particuliers utilisés par l'industrie (en particulier l'industrie aéronautique).

Alliages d'insertion ou de substitution

On rencontre des alliages d'insertion et des alliages de substitution. Ces qualificatifs décrivent la construction géométrique des alliages à partir de la structure du corps pur solide de l'élément majoritaire.

Alliages de substitution

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal M, et en remplaçant progressivement les atomes M de la structure cristallographique par des atomes X. Un exemple rencontré est l'alliage Au-Ag. Les deux métaux purs cristallisent dans un système cubique à faces centrées, avec des rayons atomiques comparables (144,2 pm pour l'or et 143,2 pm pour l'argent). Nous noterons ainsi que des alliages de substitution sont rencontrés pour des atomes de taille comparable. De la même façon, l'or Au forme un alliage avec le cuivre Cu, avec un rapport Au/Cu égal à 1/3. Une forme ordonnée de cet alliage peut être observée, elle est de type cubique, les atomes d'or occupent les sommets de la maille cubique et les atomes de cuivre se situent au centre de chacune des faces de la maille cubique. Les atomes d'or situés aux sommets de la maille comptent pour $8 \times \frac{1}{8}$, ce qui fait un atome d'or par maille, et les atomes de cuivre situés au centre de chacune des faces comptent pour $6 \times \frac{1}{2}$, ce qui fait trois atomes de cuivre par maille.

Un alliage peut présenter une structure cristallographique qui évolue avec la quantité d'atomes substituant les atomes métalliques de la structure initiale. Considérons à

titre d'exemple l'alliage argent-cadmium (Ag-Cd). L'argent pur possède une structure cristallographique de type cubique à faces centrées tandis que le cadmium pur possède une structure cristallographique de type hexagonale compacte. Il existe cinq types d'alliages Ag-Cd dont nous donnons trois exemples simples (les deux autres possibilités sont des phases complexes) :

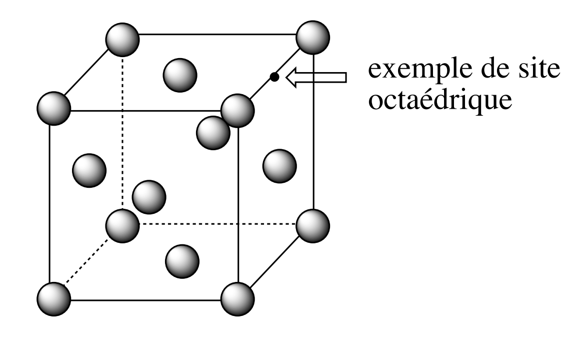
- alliage β (50 % en masse de cadmium), structure de type cubique à faces centrées ;
- alliage ε (70 à 82 % en masse de cadmium), structure de type hexagonale ;
- alliage η (teneur élevée en cadmium), structure de type hexagonale compacte, quelques positions des atomes de cadmium sont remplacées par des atomes d'argent.

Alliages d'insertion

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal M, en insérant des atomes dans les sites intersticiels de la structure cristallographique du métal M. Seuls les atomes de petits rayons peuvent occuper les interstices qui existent dans des structures relativement compactes. Souvent ces possibilités sont limitées aux atomes suivants : H ($r = 37$ pm) ; B ($r = 82$ pm) ; C ($r = 77$ pm) ; N ($r = 75$ pm).

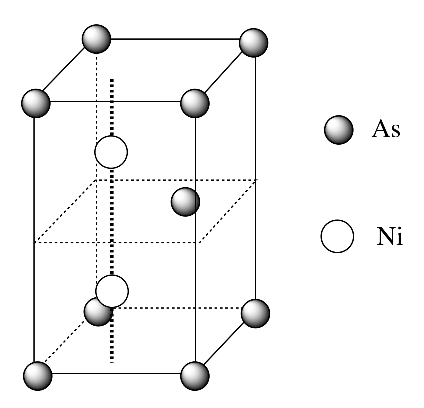
Ces alliages ont une grande importance technique et industrielle : tous les aciers et toutes les fontes sont des alliages d'insertion fer-carbone (Fe-C). La teneur en carbone inséré est comprise entre 0 et 2 % en masse pour les aciers. Lorsque la teneur en carbone inséré est supérieure à 2 % en masse, l'alliage fer-carbone est qualifié de fonte. L'importance des alliages Fe-C est due au mode de préparation du fer métallique : la réduction des oxydes de fer par le carbone qui suppose la présence simultanée des deux éléments chimiques. Généralement, on observe que les atomes de carbone ou d'azote occupent de façon privilégiée les sites octaédriques des structures cristallographiques, tandis que les atomes d'hydrogène occupent de façon privilégiée les sites tétraédriques des mêmes structures cristallographiques.

Considérons l'exemple des alliages fer-carbone à faible teneur en carbone (acier). Un alliage rencontré est l'*austénite*. Le fer adopte une structure cubique à faces centrées, avec remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques de la structure. L'acier austénitique est stable à haute température.



Par refroidissement rapide (trempe) de l'acier austénitique, la structure cristallographique du fer évolue (et devient une structure cubique centrée). Des atomes de carbone sont toujours présents entre les atomes de fer, ce qui engendre une structure quadratique plutôt que cubique. L'alliage alors rencontré est la *martensite* (ou acier martensitique).

Considérons désormais l'exemple de l'arséniure de nickel (ou *nickeline*) NiAs. Les atomes d'arsenic forment un réseau hexagonal (avec une occupation de la maille de type structure hexagonale compacte). Les atomes de nickel sont situés dans les sites octaédriques de la structure cristallographique des atomes d'arsenic. La maille présentée possède deux atomes de nickel et deux atomes d'arsenic, la stœchiométrie de l'alliage Ni-As est une stœchiométrie 1/1.



Alliages de fer

Propriétés mécaniques

L'examen des propriétés du fer montre qu'il n'est pas mécaniquement très performant. Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. Ce constat est souvent valable pour la totalité des métaux purs et le métallurgiste sait qu'il devra durcir le matériau pour lui conférer les propriétés mécaniques recherchées par l'industrie. Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en installant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Ce point est rendu possible par l'insertion d'atomes de carbone et l'utilisation d'aciers.

Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion est augmentée par l'ajout de nouveaux atomes (chrome Cr, nickel Ni ou molybdène Mo). Les aciers dits inoxydables sont des alliages métalliques à base d'acier, contenant au moins 10,5 % de chrome en masse (norme européenne) et souvent d'autres éléments tels que le nickel, le manganèse ou le molybdène dans une moindre mesure. Les aciers inoxydables austénitiques repré-

sentent 80 % du marché mondial. La structure cristallographique de type cubique à faces centrées est conservée, et on observe des propriétés physiques intéressantes (forte ductibilité, forte ténacité, excellente soudabilité qui favorise ainsi la mise en œuvre). La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est expliquée par la formation d'un film passif à la surface de l'alliage. Il s'agit d'une couche solide isolante qui se forme à la surface du solide au contact de l'eau ou du dioxygène de l'air et qui rend la vitesse de corrosion ultérieure négligeable. Pour que le phénomène puisse être constaté dans le cas de l'acier, il est nécessaire que l'alliage possède une teneur en chrome de l'ordre de 11 %. En effet, le film passif est la superposition d'une couche d'oxyde mixte fer-chrome solide $[FeCr]_2O_3$ et d'une couche d'hydroxyde solide $[Cr(OH)_3(s),nH_2O](s)$. L'épaisseur de ce film passif est de l'ordre de 10 à 20 nm.

Les aciers inoxydables sont autopassivables : le film passif apparaît naturellement au contact du dioxygène de l'air ou de l'eau. En cas d'endommagement accidentel du film passif (rayure), il possède la propriété de pouvoir se reconstituer.

Alliages de titane

Structures des alliages de titane

Les alliages de titane ont une structure cristallographique de deux types, en fonction de la nature des éléments d'addition au titane. Le titane pur est la siège d'une transition allotropique à 882 °C. Pour une température inférieure à 882 °C, le titane adopte une structure hexagonale pseudo-compacte (pratiquement compacte) : il s'agit de la phase α. Pour une température supérieure à 882 °C, le titane adopte une structure cubique centrée : il s'agit de la phase β.

Les éléments additionnés sont dits α-gènes (respectivement β-gènes) quand ils stabilisent à température ambiante la forme α ou β du titane. Les éléments α-gènes sont : Al, O, C et N, tandis que les éléments β-gènes sont : H, Mo (molybdène), V (vanadium), Nb (niobium)... Dans les alliages usuels, on rencontre des alliages présentant exclusivement une forme de type α, exclusivement une forme de type β, mais aussi des alliages mixtes présentant des formes α et β. Les éléments d'addition influencent la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques.

À titre d'exemple nous présentons deux alliages courants du titane :

- TA5E (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (5 % en masse) et étain (2,5 % en masse) ;
- TV15CA (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (3 % en masse), vanadium (15 % en masse), chrome (3 % en masse) et étain (3 % en masse).

Propriétés mécaniques

De façon générale les alliages de titane ont une masse volumique faible (60 % de la masse volumique d'un acier) et présentent de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 600 °C. Le module d'YOUNG (qui évalue la capacité du matériau à se déformer de façon élastique suite à une contrainte mécanique) est proche de celui des

structures osseuses (d'où l'utilisation des alliages de titane dans le domaine biomédical). Les différents éléments d'addition permettent une augmentation de la dureté (durcissement de la phase comme dans les aciers), mais aussi une amélioration du fluage (propriété de déformation mécanique sous contrainte) et une baisse de la ductibilité (possibilité d'allongement du matériau sans rupture).

Résistance à la corrosion

Les alliages de titane résistent bien à la corrosion par formation d'un film passif de dioxyde de titane (qui peut aussi contenir d'autres éléments chimiques). cette couche se révèle très adhérente et se reforme spontanément par contact avec l'eau ou le dioxygène de l'air en cas de rayure. L'ajout de chrome, de zirconium ou de tantale augmente la tendance des alliages de titane à la passivation (formation d'un film passif).

La corrosion des alliages de titane est observée dans des conditions particulières (on parle de corrosion sous contraintes) : dans l'eau de mer en présence d'entailles aiguës, ou trempé dans du chlorure de sodium fondu. On observe alors que les alliages de type β résistent encore à la corrosion tandis que les alliages de type α subissent cette corrosion sous contraintes.

Utilisations des alliages de titane

80 % de la production des alliages de titane concerne l'aéronatique et l'aérospatiale. Le matériau possède d'excellentes aptitudes mécaniques, résiste à la corrosion, et possède une masse volumique bien plus faible que la plupart des métaux. Ainsi, le train d'atterrissage du B777 est en alliage 10-2-3 (nom commercial). Le 10-2-3 est un alliage de titane constitué de titane additionné de 10 % de vanadium, 2 % de fer et 3 % d'aluminium.

Les alliages de titane possèdent une très bonne biocompatibilité : ils sont avec l'or et le platine les meilleurs matériaux biocompatibles (résistants aux fluides corporels et pouvant être introduits dans l'organisme). Leur haute résistance mécanique et leur module d'élasticité (module d'YOUNG) proche de celui des os en fait le matériau de choix pour la conception de prothèses osseuses. Les alliages titane-niobium sont fréquemment rencontrés dans le milieu médical des prothèses osseuses, car en plus des qualités déjà signalées, on observe une bonne prise de l'os sur l'implant.

Alliages de magnésium

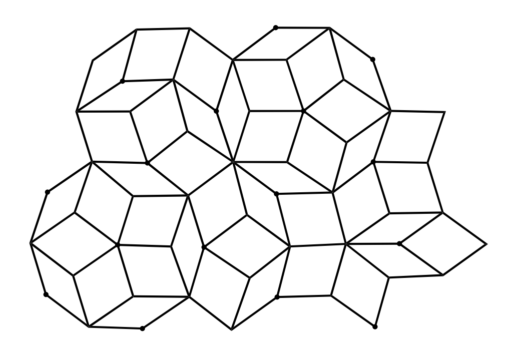
Les alliages de magnésium sont aussi rencontrés dans le domaine aéronautique. Ce sont des alliages entre le magnésium et l'aluminium, le zinc, le zirconium, l'argent, le thorium, le cérium ou encore le lithium. Ces alliages permettent de conserver la faible masse volumique du magnésium, tout en conjuguant des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du magnésium pur. Là encore, on observe que la présence d'éléments additionnels permet de gagner en résistance du matériau. On constate un excellent amortissement des vibrations (tout particulièrement dans

le cas des alliages magnésium-zirconium). Cette propriété conjuguée à un alliage de faible densité permet leur emploi dans des structures légères soumises à des régimes vibratoires pouvant avoir des conséquences néfastes sur la bonne utilisation de ces structures (boîtes noires d'avions, éléments de fusées, *etc.*)

Le point négatif des alliages de magnésium est leur moins bonne résistance à la corrosion (même s'ils résistent mieux que les aciers). Ces alliages sont donc soumis à des traitements protecteurs. Nous citerons l'exemple du mordançage, qui consiste à traiter l'alliage au moyen d'une solution aqueuse d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, produisant à la surface du métal un film passif d'un sel complexe insoluble et bien adhérent (le film passif naturel qui peut se former à la surface des alliages de magnésium ne se révèle pas assez efficace).

Des alliages très particuliers : les quasi-cristaux

Un cristal est obtenu en pavant entièrement l'espace à l'aide de parallélépipèdes juxtaposé sans vide ni superposition (carrés, triangles isocèles ou équilatéraux, rectangles). En 1979, le mathématicien R. PENROSE a montré qu'il est possible de paver de manière apériodique une surface au moyen de deux losanges d'angles au sommet $\pi/5$ et $2\pi/5$.



En avril 1982, ce résultat a trouvé une application en chimie lorsque sont préparées des structures cristallines (un alliage d'aluminium et de manganèse) possédant un pavage à trois dimensions non périodique appelées **les quasi-cristaux**. Les spectres de diffraction des rayons X des quasi-cristaux montrent l'existence d'une structure ordonnée à grande distance, mais également deux caractéristiques absentes des cristaux (existence de symétries d'ordre 5 « interdites » dans le cas des cristaux, intervalles apériodiques entre les réflexions de BRAGG sur les plans atomiques) ; le travail est publié en 1984.

Préparation des quasi-cristaux

La plupart des quasi-cristaux identifiés sont des alliages ternaires contenant de l'aluminium auquel sont ajoutés un ou deux métaux (souvent de transition) : alliages Al-Mg-Si, Al-Fe-Cu, Al-Pd-Mg, Al-Cu-Li, Al-Cu-Rt. D'autres quasi-cristaux ne conte-

nant pas d'aluminium ont également été préparés : alliages Ti-Cr, Ti-Mn, Ga-Mg-Zn, U-Pd-Si.

Le premier quasi-cristal aluminium-manganèse a été fabriqué au moyen d'une trempe ultrarapide d'alliage liquide (vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 million de degrés par seconde), la structure est ainsi figée dans un état métastable. Le matériau obtenu dans ce cas a la forme de petits rubans contenant de microscopiques quasi-cristaux dispersés dans une matrice d'aluminium.

Les quasi-cristaux possèdent des propriétés physiques et chimiques très remarquables dont certaines sont paradoxales :

- grande résistivité électrique, à la différence des alliages classiques à base d'aluminium. Ainsi le quasi-cristal aluminium-palladium-rhénium possède une résistivité 10^6 fois plus grande que l'aluminium ;
- faible conductivité thermique, à la différence des métaux ;
- grande dureté, de l'ordre de cinq fois celle des aciers spéciaux ;
- non-mouillabilité, c'est-à-dire qu'une goutte de liquide déposée à leur surface ne s'étale pas en film mince ;
- résistance à l'oxydation et à la corrosion supérieure à celle des métaux ;
- coefficient de frottement sur la surface d'un quasi-cristal pouvant être jusqu'à dix fois plus faible que sur celle d'un acier.

Les quasi-cristaux ont d'abord été des objets artificiels mais en 2009, un article de la revue *Science* signalait la découverte de quasi-cristaux naturels, alliage d'aluminium, de cuivre et de fer ($Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$) dans la khatyrkite, une roche provenant des montagnes Koryak au nord-est de la péninsule du Kamchatka (Russie).

Un dernier aspect des quasi-cristaux est à relever : leur découverte, qui a valu à Daniel SHECHTMANN le Prix NOBEL de chimie en 2011, a conduit les chimistes à réviser la définition du cristal. La notion de cristal était basée depuis deux siècles sur le caractère ordonné et périodique du solide, la découverte des quasi-cristaux a obligé, pour permettre leur intégration dans la catégorie des solides cristallins, à élaborer une définition plus générale. En 1992, l'Union Internationale de Cristallographie a repris la définition du cristal, enlevant de celle-ci la notion de périodicité et ne retenant que le critère de diffraction. Un cristal est depuis cette date un solide qui produit une figure discrète de diffraction des rayons X.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 309 Noeuds dans une maille
Page 331 Paramètre de maille du calcium
Page 332 Population d'une maille
Page 336 Masse volumique du titane
Page 340 Masse volumique à partir de la maille
Page 344 Paramètre de la maille du germanium
Page 351 Masse volumique du benzène cristallisé

TESTEZ-VOUS

1. Un cristal est décrit par l'association :
   - A ❑ d'un réseau et d'une maille
   - B ❑ d'un réseau et d'un motif
   - C ❑ d'une maille et d'un motif

2. Dans un solide, la coordinence est le nombre d'atomes :
   - A ❑ auxquels est lié un atome quelconque
   - B ❑ les plus proches d'un atome quelconque

3. La compacité d'une structure cristalline correspond à la fraction de volume :
   - A ❑ occupée par la matière
   - B ❑ inoccupée par la matière

4. La population d'une maille est le nombre :
   - A ❑ d'atomes dans la maille
   - B ❑ de motifs dans la maille
   - C ❑ de sites dans la maille

5. Une structure *c.f.c.* comporte :
   - A ❑ 1 site octaédrique par maille
   - B ❑ 4 sites octaédriques par maille
   - C ❑ 8 sites octaédriques par maille

6. Une structure *c.f.c.* comporte :
   - A ❑ 1 site tétraédrique par maille
   - B ❑ 4 sites tétraédriques par maille
   - C ❑ 8 sites tétraédriques par maille

7. La compacité de la structure *c.f.c.* est un nombre :
   - A ❑ compris entre -1 et $+1$
   - B ❑ compris entre 0 et $+1$
   - C ❑ compris entre -1 et 0

8. L'habitabilité d'un site octaédrique dans une structure compacte est :
   - A ❑ supérieure à celle d'un site tétraédrique
   - B ❑ inférieure à celle d'un site tétraédrique

TESTEZ-VOUS

9. Dans le modèle du cristal ionique, les anions sont :
   - A ❑ plus petits que les cations
   - B ❑ plus gros que les cations
   - C ❑ de même taille que les cations

10. L'énergie de cohésion d'un cristal moléculaire est :
   - A ❑ supérieure à celle d'un cristal ionique
   - B ❑ inférieure à celle d'un cristal ionique
   - C ❑ approximativement égale à celle d'un cristal ionique

11. L'énergie de cohésion d'un cristal métallique est :
   - A ❑ supérieure à celle d'un cristal moléculaire
   - B ❑ inférieure à celle d'un cristal moléculaire
   - C ❑ approximativement égale à celle d'un cristal moléculaire

6.1 Cristal de diiode (★)

Le diiode I_2 cristallise suivant un système orthorhombique à faces centrées. Les paramètres de maille sont $a = 725$ pm, $b = 977$ pm et $c = 478$ pm.

1. Quelle est la nature du cristal de diiode ?

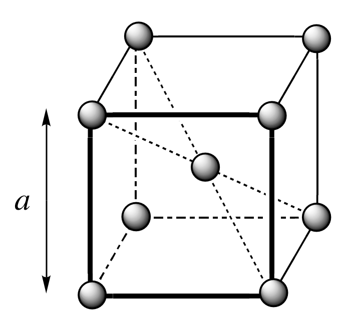
2. Quelle est la population de la maille orthorhombique conventionnelle du diiode ?

3. Quelle est la densité du diiode solide ?

Données : Constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} ;
Masse molaire atomique $M(\text{I}) = 126{,}9$ g·mol^{-1}.

6.2 Structure cristallographique du niobium (★)

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$, cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330$ pm dont la maille est :



Données : Constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} ;
Masse molaire atomique du niobium : $M = 92{,}0$ g·mol^{-1}.

1. Déterminer la population de la maille, notée n.

2. Calculer la masse volumique ρ du niobium, et exprimer le résultat numérique en $kg \cdot m^{-3}$.

3. Déterminer le rayon atomique R du niobium (le contact entre les sphères dures a lieu sur les diagonales principales du cube).

4. Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée en fonction de a et n.

6.3 Silicium et carbure de silicium (★★)

1. Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant. Donner un schéma clair de la maille.

2. Calculer la compacité de cet empilement. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des sites tétraédriques et octaédriques présents dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si}, puis on donnera les valeurs numériques des rayons des deux types de site.

3. Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?

Données : $r_{\text{Si}} = 118$ pm ; $r_{\text{C}} = 77$ pm.

6.4 Structure d'un alliage du titane $Al_xNi_yTi_z$ (★★)

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute $Al_xNi_yTi_z$. Le titane y est présent sous forme β : son système cristallographique est le cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de maille ainsi formée vaut : $a = 589$ pm.

1. Représenter la maille cubique en perspective.

2. Déterminer la formule de l'alliage.

3. Calculer le rayon des sites tétraédriques et des sites octaédriques. L'inversion d'occupation des sites est-elle possible ?

4. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

5. Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800\ kg \cdot m^{-3}$, compacité $= 0,70$. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Données :
Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$.

Atome	Rayon atomique / pm	Masse molaire atomique / $g \cdot mol^{-1}$
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

6.5 Étude du sulfure de plomb (★)

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS, aussi appelé galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium.

1. Représenter la maille de structure du réseau cristallin de la galène.

2. Définir le terme « coordinence » et donner les coordinences des ions dans cette structure.

3. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre de maille a de la maille.

4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118$ pm et $r(\text{S}^{2-}) = 184$ pm ?

6.6 Structure cristalline de l'arséniure de gallium (★★)

L'arséniure de gallium cristallise selon une structure de type blende (ZnS) dans laquelle les atomes d'arsenic (As) forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes de gallium (Ga) occupant certains sites tétraédriques.

1. Faire un dessin en perspective de la maille élémentaire du réseau CFC en représentant les atomes d'arsenic. Combien d'atomes d'arsenic y-a-t-il par maille ?

2. Où sont situés les sites tétraédriques ? Combien la maille élémentaire en compte-t-elle ? Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par les atomes de gallium ?

3. Déterminer numériquement la masse volumique ρ de l'arséniure de gallium solide, sachant que l'arête de la maille cubique élémentaire est $a = 566$ pm.

4. Déterminer le rayon des sites tétraédriques r_T, en fonction de a et r_As, rayon covalent de l'arsenic. Calculer numériquement r_T. Le comparer au rayon covalent du gallium et conclure.

Données : Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_\text{A} = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

Atome	Rayon atomique / pm	Masse molaire atomique / g·mol^{-1}
Ga	126	69,7
As	119	74,9

6.7 Étude du trioxyde de molybdène (E3A MP) (★★)

Le trioxyde de molybdène (MoO_3) présente à l'état solide une structure assimilable à une structure cubique, dans laquelle les atomes de molybdène occupent les sommets et ceux d'oxygène sont positionnés au milieu de chaque arête.

1. Représenter (en perspective ou en vue cavalière) la maille de MoO_3 ; préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à cette maille.

2. Exprimer puis calculer le paramètre a de la maille, sachant que la masse volumique de MoO_3 s'élève à 4690 kgm^{-3}.

3. Décrire le polyèdre formé par les oxygène autour du molybdène ; est-il régulier ?

4. Déterminer $R(\text{Mo})$, le rayon de l'atome de molybdène en supposant le contact Mo/O réalisé sur chaque arête, sachant que l'oxygène, pour ce type de coordination a pour rayon $R(\text{O}) = 130$ pm. Sachant que dans les tables, $R(\text{Mo})$ est de l'ordre de 73 pm, discuter de la nature de la liaison chimique dans MoO_3.
La compacité de cette structure est de l'ordre de 56 %.

5. Déterminer puis calculer le rayon maximum $R(M)$ d'un cation métallique de type M pouvant s'insérer, soit en F, le centre d'une face soit en C, le centre du cube, sans provoquer de déformation de la maille.

6. Quel est le nombre maximal d'ions lithium Li, pour lequel $R(\text{Li}) = 60$ pm, pouvant s'insérer dans MoO_3 afin de donner une structure dite bronze de molybdène, de formule $LiMoO_3$?

Donnée : Masse molaire du trioxyde de molydbène $M = 143{,}9\ \text{g·mol}^{-1}$.

6.8 La silice (★★)

La silice existe, selon la température, sous de nombreuses formes cristallines allotropiques, en particulier le quartz, la tridymite et la cristobalite. On peut facilement décrire le réseau cristallin de la cristobalite, stable à partir de 1470 °C, de la manière suivante : il dérive de la structure du cristal de silicium (le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant) grâce à l'interposition d'un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium directement liés.

1. Quel est le nombre d'unité formulaire SiO_2 par maille ?

2. Quelle est la relation entre l'arête de la maille a' et la somme des rayons $r_{\text{Si}} + r_{\text{O}}$?

3. Expérimentalement, la distance Si−O−Si n'est pas égale à deux fois la somme précédente ; justifier.

4. La cristobalite fond à 1723 °C. Quelle est la nature des interactions permettant d'expliquer une température de fusion élevée ?

6.9 Stockage du dihydrogène (★★)

Le dihydrogène peut être stocké sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température et à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.
On se propose ici d'étudier une technique de stockage : l'adsorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi :

$$\text{FeTi (s)} \quad + \quad \frac{m}{2}\,\text{H}_2\ \text{(g)} \qquad = \qquad \text{FeTiH}_m\ \text{(s)}.$$

L'alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube.

1. Représenter cette maille élémentaire ; citer un composé ionique ayant une structure de ce type. Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

2. Représenter à partir d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène.

3. En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.

4. En réalité, l'adsorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure $FeTiH_{1,9}$. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'adsorption de dihydrogène par le composé intermétallique FeTi (on exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par m^3 d'hydrure).

Données :
- Masses molaires atomiques (en $g \cdot mol^{-1}$) : H : 1,00 Fe : 55,8 Ti : 47,9 ;
- Paramètre de la maille cubique FeTi : $a = 298$ pm ;
- Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$.

6.10 Étude structurale d'une ferrite (★★)

L'oxyde Fe_3O_4 peut être décrit comme un empilement cubique compact (cubique à faces centrées) des ions oxyde, les ions fer(II) et fer(III) se plaçant dans les sites interstitiels.

1. Réaliser un schéma en perspective représentant les ions oxyde présents dans une maille élémentaire.

2. De combien d'ions oxyde est constitué le motif de cet empilement ?

3. Déterminer le rayon des sites tétraédriques.

4. Déterminer le rayon des sites octaédriques.

5. En ne tenant compte que de critères purement géométriques, est-il possible de placer les ions fer dans les sites interstitiels sans déformation de l'empilement des ions oxyde ? Discuter.

6. Dans le cas de l'oxyde de fer Fe_3O_4 les ions fer(III) se placent dans des sites octaédriques, les ions fer(II) se placent pour moitié dans les sites octaédriques et pour moitié dans les sites tétraédriques. Quelles proportions de chaque type de sites sont occupées par les ions fer ?

7. Préciser les dimensions de la maille élémentaire de l'oxyde Fe_3O_4.

Données des rayons ioniques (en pm) : ion oxyde O^{2-} : 140 ; ion Fe^{2+} : 76 ; ion Fe^{3+} : 64.

6.11 Structure du titanate de baryum (★★)

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120 °C est la structure perovskite, dont une maille cubique peut être décrite de la façon suivante :
- les ions baryum Ba^{2+} occupent le sommet du cube
- un ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube
- les ions oxyde occupent les centres des faces du cube

1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

2. En utilisant la description de la structure :

a. Donner la formule du titanate de baryum.

b. Vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.

3. Dans la structure décrite :

a. Indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.

b. Même question pour les ions baryum.

4. Dans une structure perovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.
a. Quelles relations devraient vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale ?
b. Les valeurs des rayons ioniques sont fournies (données numériques). La structure du titanate de baryum est-elle une structure parfaite ?
c. Quels sont en réalité les cations tangents aux anions ?

Données numériques :
Rayons ioniques : Ti^{4+} : 68 pm ; Ba^{2+} : 135 pm ; O^{2-} : 140 pm ;   1 pm = 10^{-12} m.

6.12 Étude d'un électrolyte solide (★★★)

Une pile à combustible est fabriquée grâce à un électrolyte solide, la zircone ZrO_2, isolant électronique, tout en étant conducteur par diffusion des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode. Ce solide ionique a la même structure que la fluorine CaF_2 : les ions Zr^{4+} constituent un sous-réseau cubique à faces centrées, de paramètre de maille a, au sein duquel les ions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques.

1. Représenter la maille élémentaire dans un schéma en perspective en plaçant les ions zirconium aux sommets du cube.
2. Évaluer le nombre d'ions Zr^{4+} et O^{2-} permettant de décrire cette maille.
3. Définir le sous-réseau formé par les ions O^{2-} ainsi que son paramètre de maille en fonction de a.
4. Donner une nouvelle représentation de la structure ZrO_2 en plaçant maintenant les ions O^{2-} aux sommets d'un cube.
5. Préciser les coordinences cations/anions, anions/cations, anions/anions et cations/cations de cette structure.
6. Comparer les tailles respectives des sites tétraédriques et octaédriques de la structure cubique à faces centrées. Quelle remarque s'impose compte tenu de la structure de la zircone ?
7. Calculer le nombre de sites octaédriques par maille conventionnelle et conclure. La phase étudiée jusqu'ici n'est stable qu'au-dessus de 2700 °C. Une méthode de stabilisation consiste à insérer 9 % d'oxyde d'yttrium $YO_{3/2}$ au sein de la zircone, ce qui donne un composé de formule $(ZrO_2)_{0,91}(YO_{3/2})_{0,09}$, noté Y9SZ, de paramètre de maille a'.
8. Comment expliquez-vous la différence de valeur entre a et a' ?
9. Déterminer la masse volumique ρ' du composé stabilisé.

Données :
- Rayons ioniques : $R(Zr^{4+}) = 79$ pm ; $R(O^{2-}) = 140$ pm ; $R(Y^{3+}) = 92$ pm ;
- Paramètres de maille : $a(ZrO_2) = 508$ pm ; $a'(Y_9SZ) = 514$ pm ;
- Constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} ;
- Masses molaires atomiques (en g·mol^{-1}) : $M(O) = 16{,}0$; $M(Zr) = 91{,}2$; $M(Y) = 88{,}9$.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.B ; 3.A ; 4.B ; 5.B ; 6.C ; 7.B ; 8.A ; 9.B ; 10.B ; 11.A

6.1 Cristal de diiode

1. I_2 est un cristal moléculaire.

2. La maille conventionnelle contient : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ molécules de diiode.

3. La densité est le rapport de la masse volumique du solide à la masse volumique de l'eau liquide à 4 °C sous 1 bar (soit 1000 kg·m^{-3}).

$$d = \frac{\rho(I_2)}{\rho(\text{eau})} = \frac{4M(I_2)}{\mathcal{N}_A abc} \times \frac{1}{\rho(\text{eau})} = 4,98.$$

6.2 Structure cristallographique du niobium

1. La population est le nombre de motifs (qui correspondent ici au nombre d'atomes) par maille, soit :

- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ pour les atomes aux sommets du cube ;
- 1 atome au centre du cube.

La population de la maille cubique centrée vaut : $n = 2$.

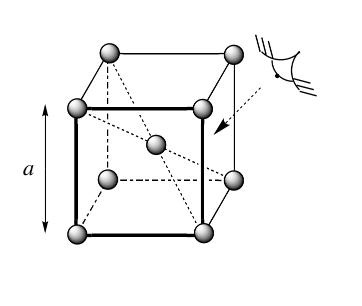
2. La masse volumique ρ est le rapport entre la masse des atomes de la maille et le volume de la maille, soit :

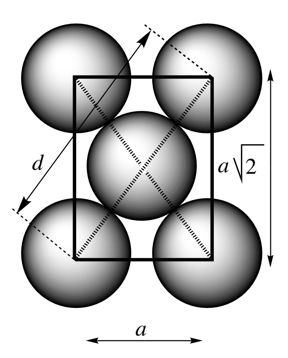
$$\rho = \frac{nM}{\mathcal{N}_A a^3}$$

avec n le nombre d'atome par maille, M la masse du niobium, a le paramètre de la maille (cubique). Soit *numériquement* :

$$\rho = \frac{2 \times 92,0 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (330 \times 10^{-12})^3} = 8\,505,1 \qquad \text{soit :} \qquad \rho = 8\,510 \text{ kg.m}^{-3}$$

3. Rayon atomique du niobium : dans cet assemblage, le contact entre les sphères dures a lieu sur les diagonales principales du cube





Le rectangle défini par les sphères en contact a pour côtés a et $a\sqrt{2}$, et par application du théorème de PYTHAGORE, $d = 4R = a\sqrt{3}$, d'où :

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

soit *numériquement* :

$$R = \frac{330 \times \sqrt{3}}{4} = 142,89 \qquad \text{soit :} \qquad R = 143 \text{ pm}$$

4. La compacité, rapport du volume occupé par les atomes d'une maille au volume de la maille est ici :

$$C = \frac{n\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{n\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} \qquad \text{soit :} \qquad C = \frac{n\pi\sqrt{3}}{16}$$

Application numérique : $C = 0,680$. Cette structure possède une compacité inférieure à celle de la structure cubique faces centrées. Elle est dite non compacte.

6.3 Silicium et carbure de silicium

1. La structure diamant peut être décrite comme un arrangement cubique faces centrées avec un site tétraédrique sur deux occupé (voir cours).

2. La population de la maille est :

- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ pour les atomes aux sommets du cube ;
- $6 \times \frac{1}{2} = 3$ pour les atomes aux centres des faces ;
- 4 pour les atomes placés dans les sites tétraédriques qui appartiennent pleinement à la maille ;

soit 8 atomes par maille qui occupent un volume V_{at} :

$$V_{\text{at}} = 8.\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{Si}}^3\right)$$

Le volume de la maille V_{ma} est égal à :

$$V_{\text{ma}} = a^3$$

La compacité est définie comme le rapport du volume occupé par les atomes au volume occupé par la maille. Pour obtenir le résultat, il faut exprimer le paramètre de maille en fonction du rayon de l'atome de silicium. Ceci s'obtient en identifiant la distance minimale entre deux atomes de silicium, c'est-à-dire le long de la diagonale principale du cube : le quart de la diagonale principale est égale à deux fois le rayon covalent de l'atome de silicium soit :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 2r_{\text{Si}}$$

La compacité C est donc égale à :

$$C = \frac{8.\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{Si}}^3\right)}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}}r_{\text{Si}}\right)^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 0,34.$$

Les sites tétraédriques ont exactement le rayon r_T de l'atome de silicium, soit :

$$r_T = 118 \text{ pm}$$

Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille conventionnelle et au milieu des arêtes. Le rayon r_O de ces sites est obtenu en écrivant la tangence des sphères (les atomes de silicium et l'atome introduit dans le site octaédrique) le long d'une arête :

$$a = 2(r_O + r_{Si})$$

En remplaçant le paramètre de maille en fonction du rayon de l'atome de silicium, il vient :

$$r_O = (\frac{4}{\sqrt{3}} - 1)r_{Si} = 1,31 r_{Si} = 155 \text{ pm}$$

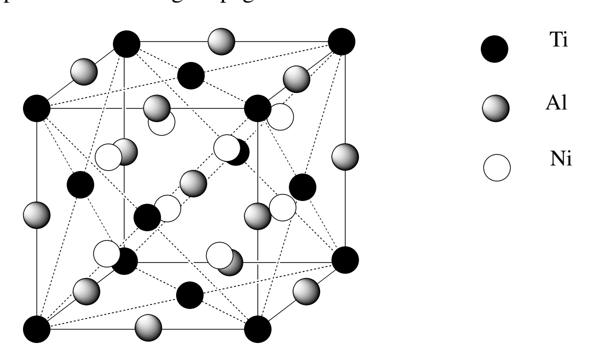
3. On compare le paramètre de maille du carbure de silicium à la valeur attendue, notée a', en plaçant le long d'un quart de la diagonale principale d'un cube un atome de silicium et un atome de carbone :

$$a' = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{Si} + r_C) = \frac{4}{\sqrt{3}}(118 + 77) = 450 \text{ pm}$$

soit un bon accord avec la valeur expérimentale de 460 pm. La différence d'électronégativité entre le silicium et le carbone est suffisamment faible pour que le modèle du cristal covalent soit adapté à la description du carbure de silicium.

6.4 Structure d'un alliage du titane $Al_xNi_yTi_z$

1. La structure est représentée sur la figure page suivante.



2. Dans une structure cubique faces centrées, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes par maille, et deux fois plus de sites tétraédriques que d'atomes par maille ; ainsi, la formule de l'alliage est :

$$AlNi_2Ti$$

3. L'arête est de longueur $a = 589$ pm. On trouve les sites octaédriques au milieu de l'arête. La condition de tangence s'écrit :

$$a = 2(r_{Ti} + r_O)$$

où $_O$ est le rayon du site octaédrique. *Numériquement* :

$$r_O = \frac{589}{2} - 147 = 147{,}5 \text{ pm}$$

soit un rayon suffisant effectivement pour l'atome d'aluminium. Le site tétraédrique est sur la diagonale principale des petits cubes d'arête $a/2$:

$$a\frac{\sqrt{3}}{2} = r_{\text{Ti}} + 2r_{\text{T}} + r_{\text{Al}}$$

où r_{T} est le rayon du site tétraédrique. *Numériquement* :

$$r_{\text{T}} = \frac{1}{2}\left(589\frac{\sqrt{3}}{2} - 147 - 143\right) = 110\ \text{pm}$$

soit un rayon un peu faible pour accueillir l'atome de nickel.

4. La compacité C est le rapport du volume occupé par les atomes au volume de la maille :

$$C = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi r_{\text{Ti}}^3 + 4\times\frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3 + 8\times\frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3a^3}(r_{\text{Ti}}^3 + r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Ni}}^3)$$

ce qui donne *numériquement* :

$$C = 0,813$$

Pour la masse volumique :

$$\rho = \frac{4\,(M(\text{Ti}) + M(\text{Al}) + 2M(\text{Ni}))}{(a^3.\mathcal{N}_{\text{A}})}$$

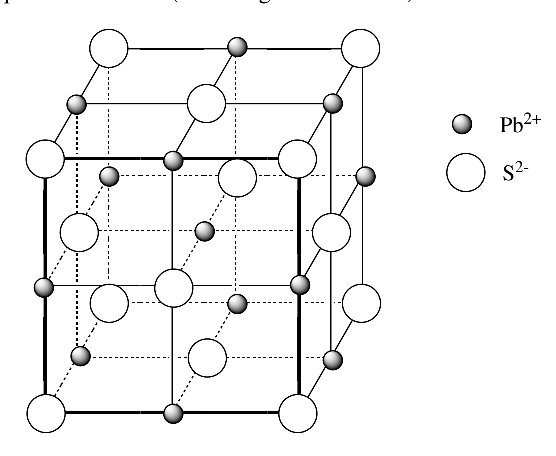
ce qui donne *numériquement* :

$$\rho = 6\ 250\ \text{kg.m}^{-3}$$

5. L'alliage est utilisé car notablement moins dense, donc la masse des appareils s'en trouve réduite.

6.5 Étude du sulfure de plomb

1. Dans cette structure, les anions se situent sur un réseau cubique à faces centrées, les cations occupant tous les sites octaédriques de ce réseau (voir la figure ci-dessous).



2. La coordinence d'un atome dans le réseau est le nombre d'atomes, d'une nature donnée, a plus courte distance :

- coordinence de Pb^{2+} : cation/anion(S^{2-}) = 6 et cation/cation = 12,

- coordinence de S^{2-} : anion/cation(Pb^{2+}) = 6 et anion/anion = 12,

3. La maille conventionnelle contient 4 unités PbS. La masse volumique est donc :

$$\rho = \frac{4(M(\text{Pb}) + M(\text{S}))}{\mathcal{N}_A a^3}$$

où $\mathcal{N}_A$ est la constante d'AVOGADRO. On en déduit :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4(M(\text{Pb}) + M(\text{S}))}{\mathcal{N}_A \rho}}$$

La mesure de ρ permet donc de déterminer a.

4. La structure est de type NaCl si $\sqrt{2} - 1 < \frac{r+}{r-} < \sqrt{3} - 1$, c'est-à-dire $0,41 < \frac{r+}{r-} < 0,73$.

Ici, $\frac{r+}{r-} = 0,64$. La structure est donc possible.

6.6 Structure cristalline de l'arséniure de gallium

1. On se reportera à la partie du cours sur les métaux de structure cubique faces centrées. Le dénombrement conduit à :

- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ pour les atomes aux sommets du cube ;
- $6 \times \frac{1}{2} = 3$ pour les atomes aux centres des faces ;

soit quatre atomes d'arsenic par maille.

2. Il est possible de définir huit petits cubes d'arête $a/2$ inscrits dans le grand cube. Les sites tétraédriques sont au centre de ces petits cubes. Ces sites appartiennent pleinement à la maille décrite : il y a donc huit sites tétraédriques (deux fois plus que d'atomes d'arsenic). Comme il y a autant d'atomes de gallium que d'atomes d'arsenic, la moitié des sites tétraédriques est occupée.

3. La masse volumique ρ est le rapport de la masse d'une maille au volume d'une maille, soit :

$$\rho = \frac{4(M(\text{Ga}) + M(\text{As}))}{\mathcal{N}_A a^3}$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\rho = \frac{4(126 + 119).10^{-3}}{6,02.10^{23}(566.10^{-12})^3} = 8\ 970 \text{ kg.m}^{-3}$$

4. La distance d'un sommet au centre d'un petit cube vaut $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ et est égale à la somme du rayon de l'atome d'arsenic et du rayon du site tétraédrique r_T. Ainsi :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = r_{\text{As}} + r_T$$

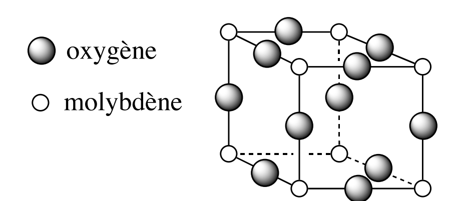
ce qui donne *numériquement* :

$$r_T = \frac{\sqrt{3}}{4}566 - 119 = 126 \text{ pm}$$

ce qui est rigoureusement égal au rayon de l'atome de gallium. Il y a bien tangence arsenic/gallium le long de la diagonale principale.

6.7 Étude du trioxyde de molybdène

1. La maille est présenté figure ci-dessous d'après les indications de l'énoncé :



Pour le molybdène, le dénombrement conduit à $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome par maille ; pour l'oxygène, le dénombrement conduit à $12 \times \frac{1}{4} = 3$ atomes par maille (en accord avec la formule de l'oxyde) ;

2. La masse volumique est :

$$\rho = \frac{M}{\mathcal{N}_A a^3}.$$

Le paramètre de maille est alors :

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \mathcal{N}_A}}$$

soit *numériquement* :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \times 149,3.10^{-3}}{4690 \times 6,022.10^{22}}} = 371 \text{ pm}$$

3. Le polyèdre formé par les atomes d'oxygène autour du molybdène est un octaèdre. Il est régulier car les distances Mo–O valent toutes $a/2$.

4. En supposant le contact Mo/O réalisé sur chaque arête, le paramètre de maille vaut :

$$a = 2R(\text{Mo}) + 2R(\text{O}) \qquad \text{soit :} \qquad R(\text{Mo}) = \frac{a}{2} - R(\text{O})$$

ce qui donne *numériquement* : $R(\text{Mo}) = \frac{371}{2} - 130 = 56$ pm.

Le rayon trouvé étant inférieur à la valeur tabulée d'environ 25 % nous indique que la nature de la liaison chimique dans MoO_3 n'est pas de nature purement ionique.

5. Le rayon maximum $R(M)$ d'un cation métallique de type M pouvant s'insérer au centre d'une face est limité par le rayon des oxygène selon l'arête du cube : $a = 2R(M) + 2R(\text{O})$, soit : 56 pm (la valeur correspond à celle déterminée question précédente).

Le rayon maximum $R(M)$ d'un cation métallique de type M pouvant s'insérer au centre du cube est limité par le rayon des atomes d'oxygène selon la diagonale d'une face du cube :

$$a\sqrt{2} = 2R(M) + 2R(\text{O}) \qquad \text{soit :} \qquad R(M) = \frac{a}{\sqrt{2}} - R(\text{O})$$

ce qui donne *numériquement* :

$$R(M) = \frac{371\sqrt{2}}{2} - 130 = 132 \text{ pm}.$$

6. L'ion lithium ne pourra s'insérer sur les faces de la maille mais seulement au centre du cube, soit un seul site. Ceci correspond bien à la formule du bronze de molybdène $LiMoO_3$.

6.8 La silice

1. La population de la maille est :

- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ pour les atomes aux sommets du cube ;
- $6 \times \frac{1}{2} = 3$ pour les atomes aux centres des faces ;
- 4 pour les atomes placés dans les sites tétraédriques qui appartiennent pleinement à la maille ;

soit 8 atomes de silicium, donc 8 unités formulaires SiO_2 par maille conventionnelle.

2. Dans les structures de type diamant, la distance minimale est observée le long de la diagonale principale du cube : le quart de la longueur de la diagonale principale est égale à deux fois la somme des rayons des atomes disposés sur cet axe, soit ici :

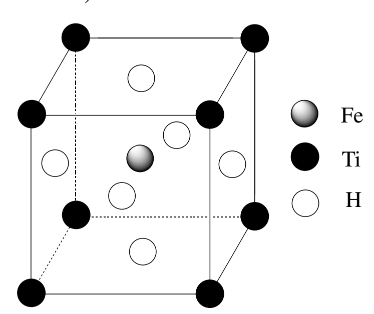
$$\frac{\sqrt{3}}{4}a' = 2(r_{\mathrm{Si}} + r_{\mathrm{O}}) \qquad \text{soit :} \qquad r_{\mathrm{Si}} + r_{\mathrm{O}} = \frac{\sqrt{3}}{8}a'$$

3. La relation attendue n'est pas vérifiée car l'atome d'oxygène n'est pas sur l'axe Si–Si : les liaisons Si–O–Si sont coudées.

4. La température de fusion n'est pas en elle-même un indicateur suffisant pour prédire la nature des interactions responsables de la cohésion du cristal : il faut aussi tenir compte de la différence d'électronégativité des éléments constitutifs du composé. Pour la silice de formule brute SiO_2, on hésite entre un cristal moléculaire où il existerait au sein du cristal des molécules de SiO_2 et un cristal ionique (au moins partiellement) où il existerait des ions, l'oxygène étant notablement plus électronégatif que le silicium. Les cristaux moléculaires sont en général caractérisés par des températures de fusion notablement plus basses (inférieures ou voisines de la température ambiante) que celles des cristaux ioniques. La valeur élevée de la température de fusion de la cristobalite montre que les interactions au sein du cristal sont fortes (interactions ion/ion donc cristal ionique).

6.9 Stockage du dihydrogène

1. La maille élémentaire est représentée figure ci-dessous. Le chlorure de césium a cette structure (deux empilements cubiques simples emboités).



2. Les sites qui peuvent être occupés par les atomes d'hydrogène sont les faces du cube : il y a six faces par cube, le centre des faces appartenant à deux cubes, il y a donc 3 atomes d'hydrogène susceptibles d'être fixés par maille, donc par atome de fer.

3. La stœchiométrie théorique de l'hydrure est donc $FeTiH_3$.

4. Une mole d'hydrure de formule $FeTiH_{1,9}$ contient 1,9 g d'hydrogène et occupe le volume $\mathcal{N}_A a^3$. La capacité volumique d'absorption c est donc :

$$c = \frac{1,9.10^{-3}}{(6,023.10^{23}.(298.10^{-12})^3)} = 119\ \mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}.$$

6.10 Étude structurale d'une ferrite

1. Les ions oxyde forment un empilement compact cubique à faces centrées représenté dans le cours. On remarquera que l'emploi de l'expression « maille élémentaire » est ambiguë : on lui préfèrera le terme maille conventionnelle.

2. Le décompte des ions oxyde dans la maille conventionnelle donne quatre ions : 8 aux sommets appartenant à 8 mailles donc comptant pour un huitième, et 6 aux centres des faces, appartenant à deux faces et donc comptant pour moitié soit :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

3. Les sites tétraédriques sont aux centres des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$. La diagonale du grand cube est de longueur $\sqrt{3}a$ donc la diagonale du petit cube est de longueur $\frac{\sqrt{3}}{4}a$. Cette distance est égale à la somme du rayon de l'ion oxyde (placé aux sommets) et du rayon de la sphère de rayon maximal susceptible d'être placée au centre du petit cube, noté r_T :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = r_{O^{2-}} + r_T$$

La relation entre le paramètre de maille a et le rayon de l'ion oxyde $r_{O^{2-}}$ est obtenue en écrivant la condition de tangence, c'est-à-dire trouvant la distance minimale anion-anion, soit sur la diagonale d'une face. Cette relation s'écrit :

$$a\sqrt{2} = 4r_{O^{2-}}$$

et donc le rayon r_T du site tétraédrique s'exprime en fonction du rayon $r_{O^{2-}}$ de l'ion oxyde selon :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}2\sqrt{2}r_{O^{2-}} = r_{O^{2-}} + r_T \qquad \text{soit :} \qquad r_T = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)r_{O^{2-}}$$

Numériquement : $r_T = 31{,}5$ pm.

4. Les sites octaédriques de la structure sont situés au centre de la maille conventionnelle et au milieu des arêtes. Le rayon maximal de la sphère placée au centre d'un site octaédrique, noté r_O, est tel que la distance du centre du site octaédrique à un sommet, soit a, est égale à la somme du rayon de l'ion oxyde et du rayon de la sphère placée au centre du site octaédrique, soit :

$$\frac{a}{2} = r_O + r_{O^{2-}}$$

soit, en tenant compte de la relation entre a et $r_{O^{2-}}$:

$$r_O = \sqrt{2}r_{O^{2-}} - r_{O^{2-}} \qquad \text{soit :} \qquad r_O = (\sqrt{2} - 1)r_{O^{2-}}$$

Numériquement : $r_O = 58$ pm.

5. La taille des sites octaédriques ou tétraédriques est trop faible pour pouvoir accueillir les ions fer(II) et fer(III) : en conséquence les ions oxyde s'écartent et ne sont pas tangents dans la ferrite.

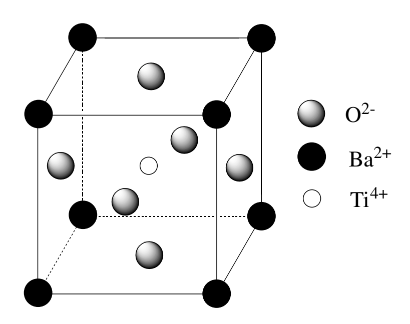
6. Il y a un site octaédrique par ion oxyde et deux sites tétraédriques par ion oxyde. Dans l'oxyde de fer Fe_3O_4, il y a deux ions fer(III) et un ion fer(II). Comme tous les ions fer(III) occupent des sites octaédriques, la moitié de ceux-ci sont occupés par les ions fer(III). Il y a 4 fois moins d'ions fer(II) que d'ions oxyde : ainsi 12,5 % des sites octaédriques sont occupés par des ions fer(II) et 6,25 % des sites tétraédriques sont occupés par les ions fer(II). Au total, 62,5 % des sites octaédriques sont occupés.

7. Les dimensions de la maille sont fixées par l'environnement tétraédrique, soit :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = r_{O^{2-}} + r_{Fe^{2+}} = 140 + 76 = 499 \text{ pm.}$$

6.11 Structure du titanate de baryum

1. La structure du titanate de baryum est représentée à la figure ci-dessous.



2.a. Les atomes aux sommets du cube appartiennent à 8 mailles et comptent donc pour un huitième. Les atomes au milieu des faces appartiennent à 2 mailles et comptent donc pour moitié. Le décompte des ions dans la maille conduit à :

- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion baryum Ba^{2+} ;
- $8 \times \frac{1}{2} = 3$ ions oxyde O^{2-} ;
- 1 ion titane Ti^{4+} au centre.

La formule du titanate de baryum est donc : $BaTiO_3$.

b. Par maille, il y a $2+4 = 6$ charges élémentaires positives et $3 \times 2 = 6$ charges élémentaires négatives. La maille est électriquement neutre.

3.a. et **b.** L'ion titane, placé au centre du cube, est entouré de 6 ions oxyde situés aux milieux des faces du cube. Les ions baryum sont entourés de 12 ions oxyde.

4.a. Pour le contact baryum/oxyde, on recherche la distance minimale entre ces deux ions, qui est observée le long de la diagonale d'une face. La relation liant le rayon de l'ion oxyde et le rayon de l'ion baryum en cas de contact est :

$$a\sqrt{2} = 2\left(r(Ba^{2+}) + r(O^{2-})\right)$$

Pour le contact titane/oxyde, la relation de tangence s'écrit :

$$a = 2\left(r(Ti^{4+}) + r(O^{2-})\right).$$

En éliminant a entre les deux relations :

$$\sqrt{2}\left(r(Ti^{4+}) + r(O^{2-})\right) = r(Ba^{2+}) + r(O^{2-})$$

b. Si les ions oxyde et baryum étaient tangents, leurs rayons imposeraient le paramètre de maille a_1 par :

$$a_1 = \sqrt{2}\left(r(Ba^{2+}) + r(O^{2-})\right) = \sqrt{2}(135 + 140) = 389 \text{ pm}$$

Si les ions oxyde et titane étaient tangents, leurs rayons imposeraient le paramètre de maille a_2 par :

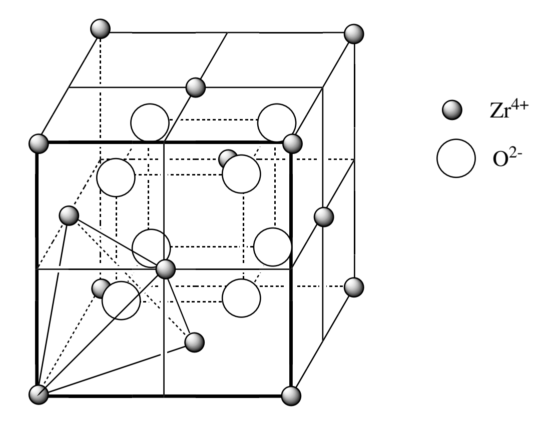
$$a_2 = 2\left(r(\mathrm{Ti}^{4+}) + r(\mathrm{O}^{2-})\right) = 2(68+140) = 416 \text{ pm}$$

La différence notable entre les deux valeurs montre que la structure du titanate de baryum n'est pas idéale.

c. C'est le second paramètre qui est observé (celui qui nécessite le plus de place) : les ions titane et les ions oxyde sont tangents et il n'y a pas contact entre les ions baryum et les ions oxyde.

6.12 Étude d'un électrolyte solide

1. Dans la représentation conventionnelle de la maille cubique à faces centrées, il y a 8 sites tétraédriques.



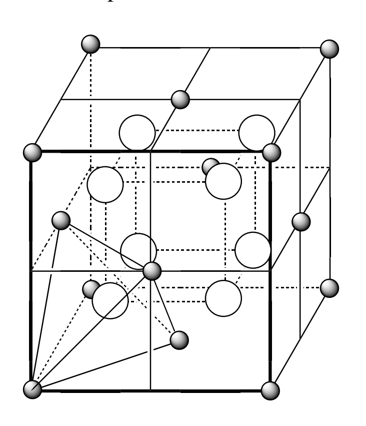
2. Le nombre d'ions en propre à chaque maille est :

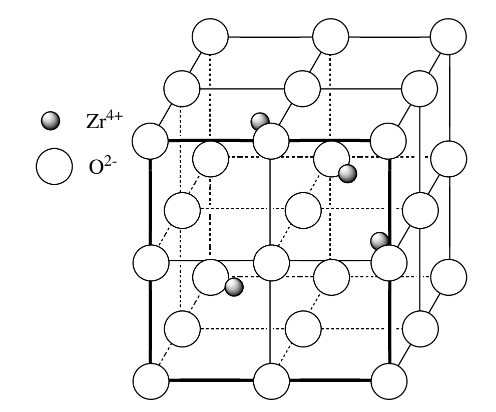
- $n(\mathrm{Zr}^{4+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$;
- $n(\mathrm{O}^{2-}) = 8 \times 1 = 8$

ce qui est bien en accord avec la formule ZrO_2.

3. Le sous-réseau formé par les ions O^{2-} est un réseau cubique simple de paramètre de maille $a' = \frac{1}{2}a$

4. Les ions Zr^{4+} occupent le centre de la moitié des mailles cubiques simples des ions O^{2-}. Une représentation possible est donnée ci-dessous.





5. Les différentes coordinences sont :
- coordinence des ions Zr^{4+} : cation/anion(O^{2-}) = 8 et cation/cation = 12,
- coordinence des ions O^{2-} : anion/cation(Zr^{4+}) = 4 et anion/anion = 6.

6. Le site tétraédrique est situé au centre du cube de côté $\frac{a}{2}$. Sur la diagonale principale du cube,

$$r(\mathrm{T}) + r(\mathrm{Zr}^{4+}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad \text{d'où :} \quad r(\mathrm{T}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(\mathrm{Zr}^{4+}) = 141 \text{ pm.}$$

Le site octaédrique est situé au centre du cube de côté a, par conséquent,

$$r(\mathrm{O}) + r(\mathrm{Zr}^{4+}) = \frac{a}{2} \quad \text{d'où :} \quad r(\mathrm{O}) = \frac{a}{2} - r(\mathrm{Zr}^{4+}) = 175 \text{ pm}$$

On constate donc que les deux sites peuvent accepter l'ion O^{2-} de 140 pm. Cependant, l'anion se situe dans le plus petit des deux sites.

7. Chaque maille conventionnelle comporte 12 sites octaédriques sur les arêtes, partagés par 4 maille et 1 site octaédrique au centre de la maille. Le nombre de sites octaédriques par maille est donc de $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$. Or cette maille contient aussi 4 ions Zr^{4+} : l'occupation de tous les sites octaédriques par des ions O^{2-} n'est pas suffisante pour assurer l'électroneutralité du cristal.

8. Le composé proposé correspond à une substitution des ions Zr^{4+} par des ions Y^{3+}, plus volumineux, conduisant à un accroissement du paramètre de la maille.

9. La masse volumique de Y9SZ est ($\mathcal{N}_A$ constante d'AVOGADRO) :

$$\rho' = \frac{4M(Y9SZ)}{N_A a'^3} = \frac{4(0,91M(\mathrm{ZrO_2}) + 0,09M(\mathrm{YO_{3/2}}))}{\mathcal{N}_A a'^3} = 5980 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

car la maille contient 4 unités $(\mathrm{ZrO_2})_{0,91}(\mathrm{YO_{3/2}})_{0,09}$.

Équilibres acido-basiques
Titrages



Les équilibres acido-basiques s'inscrivent dans la plus vaste problématique des équilibres chimiques, abordés en première période. Le phénomène d'acido-basicité est important, par exemple dans l'organisme humain où des systèmes complexes contrôlent l'acidité du sang (toute variation, même faible, peut provoquer la mort). Les acides et les bases sont en outre importants dans l'industrie : la grande quantité d'acide sulfurique produite chaque année permet par exemple de fabriquer des engrais ou des polymères. La classe de terminale a vu l'introduction de la notion de couple acide-base, des échelles de pK_A et des diagrammes de prédominance. Ces notions permettent de comprendre l'existence de réactions acido-basiques favorables. Ce chapitre propose de rappeler et de compléter les connaissances acquises en terminale par une étude *quantitative* de l'échange de proton H^+ et l'introduction de la méthode de la réaction prépondérante (RP) visant à déterminer facilement l'état d'équilibre d'une solution aqueuse. Le cas des titrages acido-basiques sera enfin évoqué, utilisant un suivi pH-métrique, conductimétrique ou encore colorimétrique. L'outil informatique est utilisé car il est souvent une aide précieuse permettant l'interprétation de phénomènes plus complexes. Une dernière partie verra la mise en œuvre expérimentale des notions étudiées (TP commenté).

1 Équilibres acido-basiques, généralités

1.1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre

Acide fort ou faible, base forte ou faible

Un acide est appelé **acide fort** lorsque la dissolution dans l'eau d'un composé fournit des protons de façon totale . Au contraire, lorsque cette dissolution s'accompagne d'un transfert limité de protons, il s'agit d'un **acide faible**. De façon identique, une **base forte** capte des protons H^+ de façon totale, tandis qu'une **base faible** conduit à une réaction dont l'avancement est limité. Ainsi, le chlorure d'hydrogène HCl (g) est un **acide fort,** il réagit avec l'eau en cédant son proton de façon totale selon :

$$\mathrm{HCl\,(g)} \quad + \quad \mathrm{H_2O} \quad = \quad \mathrm{H_3O^+} \quad + \quad \mathrm{Cl^-}.$$

La solution aqueuse obtenue est appelée *solution aqueuse acide chlorhydrique*. Le chlorure d'hydrogène HCl(g) n'est plus présent en fin de réaction (la molécule HCl n'existe pas en solution). Au contraire, l'acide éthanoïque CH_3COOH cède un proton de façon limitée (peu

déplacée vers la droite) selon la réaction :

$$CH_3COOH\,(aq) \quad + \quad H_2O \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad H_3O^+.$$

Il s'agit d'un **acide faible** dans l'eau, en fin de réaction l'entité CH_3COOH(aq) est encore présente dans le milieu (en proportion variable suivant la dilution de l'acide). L'état final observé est un **équilibre chimique**. De façon symétrique, l'ion éthanolate $C_2H_5O^-$ capte de façon totale les protons H^+ fournis par exemple par le solvant selon la réaction :

$$C_2H_5O^- \quad + \quad H_2O \quad = \quad C_2H_5OH\,(aq) \quad + \quad HO^-.$$

Il s'agit d'une **base forte**. Au contraire, l'ammoniac NH_3 conduit à une réaction de capture de proton H^+ limitée (peu déplacée vers la droite). La réaction s'écrit :

$$NH_3\,(aq) \quad + \quad H_2O \quad = \quad NH_4^+ \quad + \quad HO^-.$$

Il s'agit d'une **base faible** dans l'eau, l'ammoniac NH_3 existe toujours en fin de réaction (en proportion variable en fonction de la dilution de la base) et n'a pas totalement disparu. L'état final observé est un **équilibre chimique**.



La notation macroscopique de la réaction utilisant le signe = ne rend pas compte du caractère total ou partiel de la réaction.

Notons qu'une entité capable de céder plusieurs protons est qualifiée de **polyacide**. Ainsi, l'acide phosphorique H_3PO_4 est un polyacide (triacide), il est capable de libérer trois protons de façon successive, en engendrant les ions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}. De façon symétrique une entité susceptible de capter plusieurs protons est une **polybase**. Ainsi, l'ion carbonate CO_3^{2-} est une polybase (dibase), il est capable de capter deux protons de façon successive, en engendrant les ions HCO_3^- et l'acide H_2CO_3.

Exemples d'acides ou de bases courants au laboratoire

Certains acides ou certaines bases sont appelées par un nom d'usage à connaître. Il faut bien être conscient du caractère dangereux des acides et des bases fortes concentrées, aussi bien par ingestion que par contact (substances très corrosives). Ainsi :

- l'acide nitrique est un composé chimique de formule HNO_3. Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort généralement utilisé en solution aqueuse.
- L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse constituée par les ions oxonium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^-. Il est obtenu par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl (qui est un gaz). Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse.
- L'acide sulfurique est un composé chimique de formule H_2SO_4. Il s'agit d'un diacide (il est susceptible de libérer deux protons sous forme d'ions oxonium en solution aqueuse). La première acidité est une acidité forte dans l'eau, tandis que la deuxième acidité est une acidité faible. En première approximation l'acide sulfurique est souvent considéré comme un diacide fort dans l'eau (deux acidités fortes).
- L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4. Comme précisé plus haut, il s'agit d'un triacide possédant trois acidités faibles dans l'eau.

- L'acide acétique est l'acide carboxylique de formule CH_3COOH (nom officiel : acide éthanoïque). Il s'agit d'un acide faible dans l'eau.
- La solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium NaOH est appelée *soude*. Il s'agit d'une base très courante, rencontrée dans le commerce sous le nom de « lessive de soude ». De la même façon la solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de potassium KOH est appelée *potasse*.
- L'ammoniac NH_3 est un gaz fortement soluble dans l'eau. La solution aqueuse correspondante est appelée ammoniaque mais dans de nombreuses situations on confond le nom de la solution aqueuse avec le nom du gaz. En solution aqueuse, il s'agit d'une base faible.

Couples acide/base

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un **transfert de proton** H^+ entre un **donneur** de celui-ci (acide) et un **accepteur** (base). Ainsi par action de l'eau sur un acide faible noté AH survient l'échange :

$$AH \quad + \quad H_2O \quad = \quad A^- \quad + \quad H_3O^+.$$

Il y a eu **transfert de proton** H^+ de l'acide AH (donneur1, rôle acide) vers une molécule d'eau (accepteur2, rôle basique). Réciproquement l'échange de proton H^+ peut être envisagé entre l'anion A^- et l'ion H_3O^+ : il y a alors **transfert de proton** H^+ de l'ion H_3O^+ (donneur2, rôle acide) vers l'anion A^- (accepteur1, rôle basique). L'action d'une base faible notée B sur l'eau peut aussi être interprétée en terme d'échange de proton :

$$B \quad + \quad H_2O \quad = \quad BH^+ \quad + \quad HO^-$$

Il y a eu **transfert de proton** d'une molécule d'eau (donneur1, rôle acide) vers la substance B (accepteur2, rôle basique). Réciproquement l'échange de proton peut être envisagé entre le composé BH^+ et l'ion HO^- : il y a eu **transfert de proton** du composé BH^+(donneur2, rôle acide) vers l'ion HO^- (accepteur1, rôle basique).

Traditionnellement, donneur et accepteur correspondant sont réunis sous forme d'un **couple acido-basique** noté conventionnellement AH/A^-ou BH^+/B. Le **transfert de proton** survient toujours depuis le donneur d'un couple vers l'accepteur d'un autre couple. Lors de la première réaction envisagée (action de l'acide AH sur l'eau) les couples acido-basiques engagés sont AH/A^- et H_3O^+/H_2O. La deuxième réaction (action de la base B sur l'eau) engage les couples BH^+/B et H_2O/HO^-. À titre d'exemple, envisageons la réaction acido-basique :

$$CH_3COOH \quad + \quad NH_3 \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad NH_4^+$$

les couples acido-basiques engagés sont CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3. L'échange de proton a lieu entre le donneur du premier couple et l'accepteur du deuxième couple. De même, dans la réaction :

$$H_3O^+ \quad + \quad CN^- \quad = \quad H_2O \quad + \quad HCN$$

les couples acido-basiques engagés sont H_3O^+/H_2O et HCN/CN^-.

Ampholyte (ou espèce amphotère)

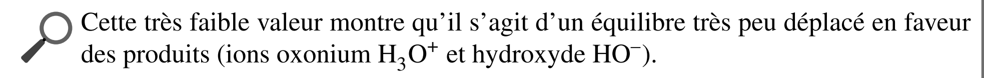
Un **ampholyte** (ou une **espèce amphotère**) est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base. À titre d'exemple nous pouvons citer l'eau H_2O qui intervient dans les couples acido-basiques H_3O^+/H_2O (rôle basique) et H_2O/HO^- (rôle acide). De même l'ion $H_2PO_4^-$ intervient dans les couples acido-basiques $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ (rôle basique) et $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (rôle acide). Enfin, l'exemple de l'**ion hydrogénocarbonate** HCO_3^- est à retenir : il intervient dans les couples acido-basiques H_2CO_3/HCO_3^- (rôle basique) et HCO_3^-/CO_3^{2-} (rôle acide).

Constantes d'équilibre

Une solution aqueuse est toujours le siège d'un équilibre chimique appelé **équilibre d'autoprotolyse** de l'eau, de constante d'équilibre K_e :

$$H_2O \quad + \quad H_2O \quad = \quad H_3O^+ \quad + \quad HO^- \qquad K_e = [H_3O^+][HO^-]$$

en omettant c° et en exprimant les concentrations en mol·L^{-1}. Notons que l'activité de l'eau (solvant) est égale à 1 car le solvant est très majoritaire. Cette expression est valable pour des solutions aqueuses peu concentrées (qui seront implicitement les seules étudiées) . Cette égalité est toujours vérifiée en solution aqueuse, la constante d'équilibre K_e est appelée **produit ionique de l'eau** et a pour valeur 10^{-14} à 25 °C (K_e étant une constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température). Le cologarithme décimal de K_e ($-\log K_e$) est noté p$K_e = 14$.



Cette très faible valeur montre qu'il s'agit d'un équilibre très peu déplacé en faveur des produits (ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-).

Une conséquence directe de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est la mesure d'une conductivité pour l'eau pure. À 25 °C, l'eau pure possède une conductivité $\sigma = 5{,}5.10^{-6}$ S·m^{-1}. Cette valeur est en accord avec l'existence d'ions oxonium et hydroxyde à une concentration de 10^{-7} mol·L^{-1}.

Historiquement, l'autoprotolyse de l'eau a été mise en évidence par F. KOHLRAUSCH (1840-1910) qui détecta lors de ses études sur la conductivité électrique que de l'eau purifiée de façon extrêmement minutieuse conduisait toujours l'électricité.

La dissolution d'un acide faible AH dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :

$$AH \quad + \quad H_2O \quad = \quad A^- \quad + \quad H_3O^+.$$

La constante d'équilibre est notée K_A : **constante d'acidité** du couple AH/A^-et s'écrit :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

en omettant une nouvelle fois c°. Cela revient dans les *applications numériques* à exprimer les concentrations des espèces en mol·L^{-1}. La valeur de la constante d'équilibre K_A, pour un couple donné, ne dépend que de la température. On utilise souvent le cologarithme décimal de K_A : il s'agit du pK_A défini par :

$$pK_A = -\log K_A.$$

De façon symétrique, la dissolution d'une base faible B dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :

$$B \quad + \quad H_2O \quad = \quad BH^+ \quad + \quad HO^-.$$

La constante d'équilibre est notée K_B : **constante de basicité** du couple BH^+/B et s'écrit :

$$K_B = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$

en omettant une nouvelle fois c°. La valeur de pK_B est définie par :

$$pK_B = -\log K_B.$$

Pour un même couple AH/A^-, les constantes d'équilibre K_A et K_B ne sont pas indépendantes :

$$K_A K_B = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \quad (\text{à } 25\ °C).$$

Ainsi par passage au cologarithme décimal, une relation utile apparaît entre le pK_A et le pK_B d'un même couple AH/A^- :

$$pK_A + pK_B = pK_e = 14 \quad (\text{à } 25\ °C).$$

pH, pOH

Le pH d'une solution est défini par :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

avec $a_{H_3O^+}$ activité des ions oxonium H_3O^+. Dans le cadre de notre étude (solutions diluées) et en omettant l'écriture de c°, cette définition prend la forme :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

avec $[H_3O^+]$ exprimée en $mol \cdot L^{-1}$.

 **Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14.**

Le pOH d'une solution est défini par :

$$pOH = -\log a_{HO^-}$$

avec a_{HO^-} activité des ions hydroxyde HO^-. Retenons avec la même approximation :

$$\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-].$$

 **Le pOH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14.**

Il existe une relation simple entre les valeurs du pH et du pOH d'une solution : les concentrations $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ ne sont pas indépendantes à cause du produit ionique de l'eau. Nous avons la relation $[H_3O^+][HO^-] = K_e = 10^{-14}$. Ainsi par passage au cologarithme décimal il vient :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad (\text{à } 25\ °\text{C}).$$

Notons que les concentrations $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ sont des grandeurs abondamment rencontrées en chimie des solutions. Traditionnellement la notation h correspond à la concentration $[H_3O^+]$ et la notation ω correspond à la concentration $[HO^-]$. Ces notations seront désormais utilisées.

1.2 Force d'un acide ou d'une base

Échelle d'acidité

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton H^+ (le cas extrême étant l'acide fort qui cède quantitativement son proton H^+). Ainsi l'équilibre de dissociation :

$$A\text{H} \quad + \quad H_2O \quad = \quad A^- \quad + \quad H_3O^+.$$

est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche → droite), que l'acide est fort.

La force de l'acide peut être mesurée en considérant la valeur de la constante d'acidité $K_A(A\text{H}/A^-)$: plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens 1 et plus la constante d'équilibre K_A est élevée (plus pK_A est faible). De même, **une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton** H^+. Ainsi l'équilibre de protonation de la base :

$$B \quad + \quad H_2O \quad = \quad B\text{H}^+ \quad + \quad HO^-.$$

est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche → droite), que la base est forte.

La force de la base peut être mesurée en considérant la valeur de la constante de basicité $K_B(B\text{H}^+/B)$: plus la base B est forte, plus l'équilibre de protonation est déplacé dans le sens direct et plus la constante d'équilibre K_B est élevée (plus pK_B est faible). Le pK_A du couple $B\text{H}^+/B$ est utilisé : plus le pK_A est élevé, plus la base est forte (rappelons simplement qu'à 25 °C, p$K_A = 14-$ pK_B). Ceci est résumé par une **échelle d'acidité** (figure 7.1 page 385).

Les couples acido-basiques sont disposés sur une échelle en fonction de leur pK_A (les bases sont placées à gauche et les acides à droite de façon arbitraire). Retenons que plus le pK_A est élevé, plus la base est forte (l'acide correspondant est faible), plus le pK_A est faible, plus l'acide est fort (la base correspondante est faible).

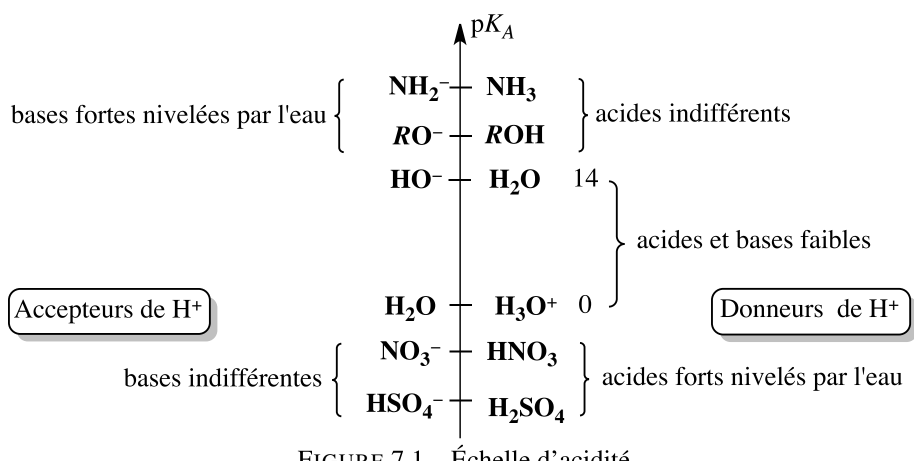


FIGURE 7.1 – Échelle d'acidité

Effet nivelant du solvant

L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau. La constante d'acidité K_A associée au couple H_3O^+/H_2O correspond à l'équilibre :

$$H_3O^+ \quad + \quad H_2O \qquad = \qquad H_2O \quad + \quad H_3O^+.$$

Ainsi $K_A = 1$, le pK_A relatif au couple H_3O^+/H_2O est égal à 0. L'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte qui existe dans l'eau. La constante d'acidité K_A associée au couple H_2O/HO^- correspond à l'équilibre :

$$H_2O \quad + \quad H_2O \qquad = \qquad HO^- \quad + \quad H_3O^+.$$

Ainsi $K_A = 10^{-14}$, le pK_A relatif au couple H_2O/HO^- est égal à 14 (p$K_B = 0$). L'eau possède un rôle dit **nivelant**, il n'est pas aisé de déterminer expérimentalement la valeur du pK_A d'un acide fort. En effet une telle mesure n'est possible qu'en étudiant un système pour lequel la forme acide est partiellement dissociée. Or un acide fort réagit favorablement avec le solvant eau (en cédant un proton H^+) et l'existence, même partielle, d'une forme acide non dissociée suppose de très fortes concentrations incompatibles avec l'approximation que nous avons admise en confondant activité et concentration. Ainsi le chlorure d'hydrogène HCl, l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide nitrique HNO_3 introduits dans l'eau cèdent totalement leur proton, il est difficile, en solution aqueuse, de distinguer leur force.

De façon symétrique il est difficile de déterminer expérimentalement la valeur du pK_B associé à une base forte. En effet celle-ci réagit favorablement avec le solvant eau (en captant un proton H^+) et les systèmes pour lesquels une forme basique coexiste avec une forme acide supposent de très fortes concentrations, incompatibles avec l'approximation que nous avons admise en confondant activité et concentration. Ainsi les ions amidure NH_2^- ou les ions alcoolate RO$^-$ introduits dans l'eau captent totalement un proton, il est impossible de distinguer

leur force en solution aqueuse. L'échelle des couples acido-basiques pour lesquels un pK_A est expérimentalement mesurable dans l'eau est comprise entre 0 et 14 (voir figure 7.2).

AH pK_A **A⁻** pH

FIGURE 7.2 – Échelle des couples acido-basiques

1.3 Diagrammes de prédominance

Un **diagramme de prédominance** figure en fonction du pH l'espèce acido-basique **majoritaire**. Pour le couple acido-basique $A\text{H}/A^-$, le passage au cologarithme décimal dans l'expression de la constante d'acidité K_A conduit à la relation :

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{A^-]}{[A\text{H}]}\right).$$

Notons que le proton H^+est la particule échangée, l'ion A^-est l'accepteur du couple et le composé AH est le donneur du couple.

Envisageons un milieu de pH $>$ pK_A : la relation précédente implique $[A^-] > [A\text{H}]$. L'espèce basique est majoritaire. Envisageons désormais un milieu de pH $<$ pK_A : dans ces conditions $[A\text{H}] > [A^-]$. L'espèce acide est majoritaire. Ceci est résumé par un diagramme de prédominance tracé en fonction du pH (voir figure 7.3).

AH pK_A **A⁻** pH

FIGURE 7.3 – Diagramme de prédominance

Il est possible d'être plus précis : une espèce est dite **prédominante** si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces, jugées alors négligeables. L'espèce AH est prédominante (et l'ion A^- négligeable) dès que $[A\text{H}] \geq 10[A^-]$. L'expression :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[A\text{H}]}\right)$$

conduit alors à :

$$\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1.$$

De façon symétrique, l'ion A^- est prédominant (et l'espèce AH négligeable) dès que $[A^-] \geq 10[A\text{H}]$, ce qui conduit en utilisant la même relation à :

$$\text{pH} \geq \text{p}K_A + 1.$$

Ainsi le pK_A marque la frontière entre le domaine où l'acide est majoritaire de celui où la base est majoritaire mais il faut s'éloigner au moins d'une unité de pK_A de la frontière pour pouvoir négliger l'un par rapport à l'autre. Les formes AH et A^- ne coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle $[\text{p}K_A - 1, \text{p}K_A + 1]$.

Exercice résolu

Tracé d'un diagramme de prédominance

Tracer le diagramme de prédominance en espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique H_3PO_4. Cet acide est un triacide dont les pK_A relatifs aux couples $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ et HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} valent respectivement 2,1 ; 7,2 et 12,1.

Réponse :

Il suffit de superposer les diagrammes de prédominance correspondant aux trois couples acido-basiques. Le résultat obtenu est présenté ci-dessous.

H_3PO_4 | 2,1 | $H_2PO_4^-$ | 7,2 | HPO_4^{2-} | 12,1 | PO_4^{3-} → pH

1.4 Échange de proton H⁺ : prévision du sens d'échange

Une réaction acido-basique résulte d'un **échange de proton** H^+. Il est possible de prévoir quantitativement le sens privilégié de cet échange. Le transfert de proton H^+ a toujours lieu de l'acide le plus fort (le plus donneur de proton) vers la base la plus forte (la plus apte à accepter le proton). Envisageons le cas suivant : mélange de la base A_1^- et de l'acide A_2H intervenant dans les couples présentés à la figure 7.4 sur une **échelle d'acidité** (pK_{A1} est associé au couple A_1H/A_1^- et pK_{A2} est associé au couple A_2H/A_2^-). L'échange de proton H^+ susceptible d'intervenir s'écrit :

pK_A

A_1^- | A_1H pK_{A1}

bases de plus en plus fortes ⇧ ⇩ acides de plus en plus forts

A_2^- | A_2H pK_{A2}

FIGURE 7.4 – Diagramme de prédominance

$$A_1^- \quad + \quad A_2H \quad = \quad A_1H \quad + \quad A_2^-.$$

Afin de juger du caractère favorable de la réaction (position de l'équilibre), calculons la **constante d'équilibre** associée à l'échange de proton H^+ en notant qu'il est toujours possible d'exprimer la constante d'équilibre relative à un transfert de proton H^+ à partir des constantes d'acidité K_A des couples acido-basiques engagés :

$$K_T^\circ = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]}\frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1}-pK_{A2})}.$$

Dans le cas où l'état initial est un mélange équimolaire d'acide A_2H et de base A_1^-, l'échange sera globalement en faveur des produits si $K_T^\circ > 1$, c'est-à-dire si le pK_A du couple enga-

geant la base présente est supérieur au pK_A du couple engageant l'acide présent, soit ici pK_{A1} > pK_{A2}. Il est possible de montrer ce résultat en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^-. Traçons l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- (voir figure 7.5).

FIGURE 7.5 – Diagrammes de prédominance des couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^-

Ce tracé montre qu'il existe un domaine de pH (pH compris entre pK_{A1} et pK_{A2}) où les formes A_2^- et A_1H sont toutes les deux majoritaires, et qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de pH où A_1^- et A_2H sont majoritaires. Ceci est la traduction géométrique du fait que la réaction d'échange :

$$A_1^- \quad + \quad A_2H \quad = \quad A_1H \quad + \quad A_2^-$$

est favorisée. Plus l'écart p$K_{A1}-$pK_{A2} est grand, plus le domaine de stabilité du mélange A_2^- + A_1H est étendu, plus la constante de l'équilibre étudié est élevée, plus la réaction (pour des conditions initiales identiques) est déplacée vers la droite.

Exercice résolu

Calcul d'une constante d'équilibre

Envisageons un mélange d'ammoniac NH_3 et d'acide éthanoïque CH_3COOH. Une réaction favorable est-elle possible ? Les pK_A des couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 valent respectivement p$K_{A1} = 4,8$ et p$K_{A2} = 9,2$.

Réponse :

Calculons la *valeur numérique* de la constante d'équilibre K_T° associée à la réaction d'échange de proton :

$$CH_3COOH \quad + \quad NH_3 \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad NH_4^+$$

$$K_T^\circ = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}.\frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{4,4} \gg 1$$

(en faveur des produits, réaction supposée quantitative). Les couples acido-basiques engagés sont placés sur une échelle d'acidité (voir figure ci-dessous). Les espèces initialement introduites sont entourées (réactifs). La constante d'équilibre de la réaction de transfert de proton H^+ est supérieure à 1 car le pK_A du couple engageant la base présente est supérieur au pK_A du couple engageant l'acide présent.

pK_A

bases de plus en plus fortes — NH_3 / NH_4^+ 9,2 — acides de plus en plus forts

CH_3COO^- / CH_3COOH 4,8

2 Méthode de la réaction prépondérante

Déterminer l'**état d'équilibre** (état final) d'une solution aqueuse partant de conditions initiales précises peut s'avérer chose ardue. Une première méthode consiste à écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- une **constante d'équilibre** existe pour chaque équilibre chimique réalisé ;
- **conservation de la charge** : la solution électriquement neutre reste électriquement neutre. La somme de toutes les charges présentes en solution doit être nulle ;
- **conservation de matière** : la matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre chimique sous une ou plusieurs formes acido-basiques. Ainsi si nous introduisons initialement un acide $A\mathrm{H}_n$ (à la concentration $c_{0,A}$) susceptible de former par réactions acido-basiques les espèces $A\mathrm{H}_{n-1}^{-}, A\mathrm{H}_{n-2}^{2-} \dots A^{n-}$, il est possible d'écrire une équation de *conservation de matière :*

$$c_{0,A} = [A\mathrm{H}_n] + [A\mathrm{H}_{n-1}^{-}] + \ \dots \ + [A^{n-}].$$

Le traitement mathématique du système obtenu devient rapidement inextricable et reste réservé aux logiciels de simulation informatique (forte capacité de calcul). Il est néanmoins possible d'obtenir un résultat convenable en comprenant que tous les phénomènes n'ont pas lieu de façon significative : la méthode de la réaction prépondérante (RP) est utilisée.

2.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente

Réaction prépondérante

Partant d'un système de composition connue, la **réaction prépondérante** (notée RP) est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système. Il s'agit de la réaction la plus *avancée* (bénéficiant de l'avancement volumique $x = \dfrac{\xi}{V}$ le plus grand). En pratique, la **réaction prépondérante** engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

Réaction prépondérante quantitative et équilibre de contrôle

Au sein des réactions prépondérantes, deux cas peuvent être distingués.

Le premier cas concerne les réactions prépondérantes pour lesquelles la constante d'équilibre K_T° est supérieure à 1. Elles seront qualifiées de **réactions prépondérantes quantitatives** (notées RPQ). Ce terme traduit leur caractère généralement favorable aux produits (sauf stœchiométrie ou conditions particulières).

Le deuxième cas concerne les réactions prépondérantes pour lesquelles la constante d'équilibre K_T° est inférieure ou égale à 1. Elles seront qualifiées d'**équilibres de contrôle** (notées EC). Ce terme traduit leur caractère généralement plutôt favorable aux réactifs. Notons à ce stade de notre étude que le choix $K_T^\circ = 1$ distinguant réactions prépondérantes quantitatives et équilibres de contrôle est *arbitraire.*

Solution équivalente (ou thermodynamiquement équivalente)

Le but de la méthode de la réaction prépondérante sera, partant d'un système complexe, de se ramener à un système plus simple mais de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial.

2.2 Mise en œuvre simplifiée de la méthode

De façon pratique, les étapes suivantes seront menées.

- État initial : le bilan des espèces acido-basiques introduites est réalisé, en supposant chaque espèce initialement non dissociée (par réaction acido-basique). Les couples acido-basiques engagés sont placés sur une échelle d'acidité, les espèces initialement introduites sont entourées. Ne pas oublier les couples engageant le solvant H_2O (l'eau H_2O est évidemment toujours présente).
- Proposition de la première **réaction prépondérante** : réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Imaginons qu'il s'agisse d'une **réaction prépondérante quantitative** (de constante d'équilibre $K_T^\circ > 1$), cette réaction est prise en compte comme réaction quantitative (totale), aboutissant à la disparition complète du réactif limitant. Un nouveau système chimique apparaît : il s'agit d'une **solution équivalente** au système initial.
- Cette solution équivalente est prise comme nouveau système initial, une nouvelle recherche de **réaction prépondérante quantitative** est effectuée, aboutissant le cas échéant à une nouvelle solution équivalente, cela jusqu'à épuisement des réactions prépondérantes quantitatives.
- Lorsque la recherche de **réaction prépondérante** se solde obligatoirement par un **équilibre de contrôle** (EC, réaction de constante d'équilibre $K_T^\circ \leq 1$), cette réaction conduit à l'équilibre chimique et donc à l'état final du système. Un simple bilan de matière sur cette dernière réaction conduira facilement à la détermination de l'état final (un avancement par unité de volume x est introduit pour cet équilibre et il suffit d'exprimer la constante d'équilibre de cette dernière réaction).



Ne perdons pas de vue que les solutions équivalentes qui apparaissent après prise en compte d'une réaction prépondérante quantitative sont des systèmes *fictifs*, sans réalité (ils n'apparaissent pas, même de façon transitoire, dans le milieu réactionnel). Ce sont de simples étapes dans le raisonnement visant à simplifier le système initial.

Notons qu'une version rigoureuse et plus complexe de la méthode consiste à vérifier le choix réalisé pour l'équilibre de contrôle, car ce choix n'est pas toujours évident. En effet, il s'agit d'une **réaction prépondérante** particulière et donc de la réaction la plus **avancée**. Il s'agit souvent de la réaction de plus forte constante d'équilibre (réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte), mais notons que la concentration initiale est un facteur important dans le choix à mener : une réaction de constante d'équilibre faible mais mettant en jeu des réactifs en forte concentration a toutes les chances de bénéficier d'un plus fort avancement qu'une réaction de forte constante d'équilibre mais engageant des réactifs en quantité très faible. Ce type de situation sort du cadre de ce livre, et nous accepterons la version simplifiée de la méthode.

Le principe de la méthode (de type algorithme) est résumé par la figure 7.6.

La réaction a lieu totalement, un nouveau système apparaît : une solution "équivalente".

Classement des espèces
Recherche de la RP (acide le plus fort sur base la plus forte).
$K°_T > 1$?

OUI → Il s'agit d'une RPQ

NON

Il s'agit d'un EC

On réalise un bilan de matière sur l'EC puis on utilise sa constante d'équilibre

Fin : l'état d'équilibre de la solution est obtenu

FIGURE 7.6 – Principe de la méthode de la réaction prépondérante

2.3 Un premier exemple simple

Un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH ($c_{0,1} = 0{,}2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration initiale dans le milieu) et d'ammoniac NH_3 (concentration initiale dans le milieu $c_{0,2} = 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final sachant que $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ et $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$. Le bilan initial est réalisé, les espèces présentes entourées (voir figure 7.7).

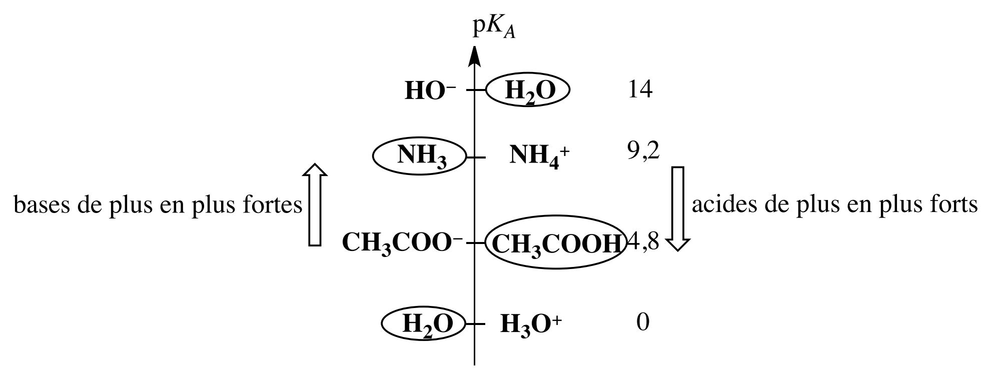


FIGURE 7.7 – Classement des espèces

Une première réaction prépondérante quantitative est envisagée entre l'acide CH_3COOH et la base NH_3 :

$$CH_3COOH \quad + \quad NH_3 \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad NH_4^+$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{4,4} > 1$. La prise en compte de cette réaction totale conduit à la disparition complète de l'ammoniac. Le système obtenu (solution équivalente n° 1) contient l'acide CH_3COOH (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}), l'ion éthanoate CH_3COO^- (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}) et l'ion ammonium NH_4^+ (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}). Ce système est pris comme nouveau système initial, les espèces sont placées sur une échelle d'acidité et entourées (voir figure 7.8).

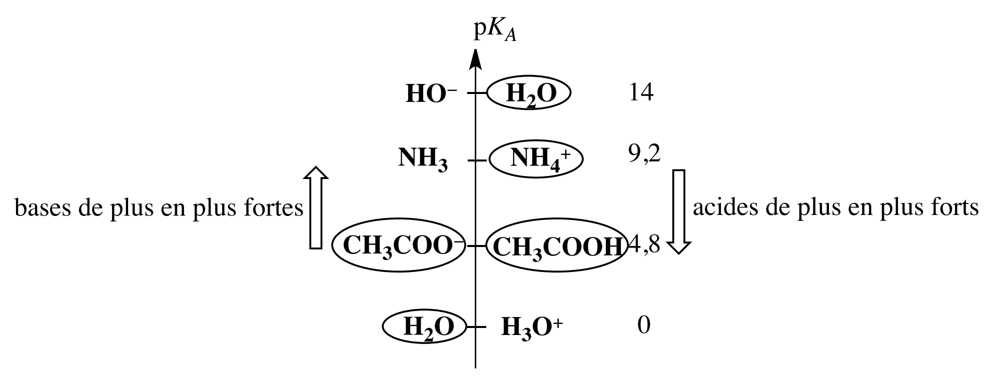


FIGURE 7.8 – Classement des espèces

Il n'y a plus de réaction prépondérante quantitative, l'équilibre de contrôle choisi est celui de plus forte constante d'équilibre engageant l'acide le plus fort et la base la plus forte :

$$CH_3COOH \quad + \quad CH_3COO^- \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad CH_3COOH$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = 1$. Cette réaction prépondérante ne modifie pas les concentrations en présence (le bilan est réalisé immédiatement !) mais conduit à l'équilibre (état final).

L'état final de la solution affiche donc les concentrations $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 0{,}1\ mol\cdot L^{-1}$.

3 État final d'équilibre : acides et bases

3.1 Monoacides et monobases forts dans l'eau

Considérons un **acide fort** (type chlorure d'hydrogène HCl) introduit à la concentration c_0, celui-ci est totalement dissocié dans l'eau sous forme d'ions oxonium H_3O^+ et d'ions chlorure Cl^-. L'acide apporte des ions oxonium à la concentration c_0. L'**équilibre de contrôle** est :

$$H_3O^+ \quad + \quad H_2O \quad = \quad H_2O \quad + \quad H_3O^+ \qquad (K_T^\circ = 1).$$

Il ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre $[H_3O^+] = c_0$. Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure :

$$pH = -\log c_0.$$

De façon analogue, l'introduction dans l'eau d'une **base forte** à la concentration c_0 conduit à l'apparition d'ions hydroxyde HO^- à la concentration c_0. L'**équilibre de contrôle** est :

$$HO^- \quad + \quad H_2O \quad = \quad H_2O \quad + \quad HO^- \qquad (K_T^\circ = 1).$$

Il ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre $[OH^-] = c_0$. Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure :

$$pH = 14 + \log c_0.$$

3.2 Acides faibles, bases faibles

Coefficient de dissociation α, loi de dilution d'OSTWALD

Considérons l'introduction d'un acide faible AH (de concentration initiale c_0) dans l'eau. Le coefficient de dissociation, noté α est défini par :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0}.$$

L'**équilibre de contrôle** s'écrit :

$$AH \quad + \quad H_2O \quad = \quad A^- \quad + \quad H_3O^+.$$

Réalisons un bilan de matière (en concentration) sur cet équilibre de contrôle en faisant intervenir le coefficient de dissociation noté α :

	AH	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0(1-\alpha)$		solvant		αc_0		αc_0

Exprimons la constante d'équilibre :

$$K_A = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c_0.$$

Pour de faibles coefficients de dissociation ($\alpha \ll 1$), il est possible d'écrire : $\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}$.

Ceci permet de mettre en évidence la *loi de dilution* d'OSTWALD : **plus un acide faible est dilué** (c_0 faible), **plus il est dissocié** (α élevé). De façon tout à fait analogue, **plus une base faible est diluée, plus la proportion de forme acide est élevée.**



Ce résultat peut être interprété en terme de loi de modération des équilibres (voir première période). Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur de solvant eau participant à l'équilibre établi. La position de l'équilibre est modifiée dans le sens de consommation de cet apport extérieur.

État d'équilibre d'une solution d'acide faible

Un acide faible AH (de concentration initiale c_0) est introduit en solution aqueuse.
L'**équilibre de contrôle** est :

$$A\text{H} \quad + \quad \text{H}_2\text{O} \quad = \quad A^- \quad + \quad \text{H}_3\text{O}^+.$$

Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle retenu en introduisant l'avancement volumique $x = h = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

	AH	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0 - h$		solvant		h		h

L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h}.$$

La résolution de l'équation et le calcul de h permettent d'annoncer la composition du système à l'équilibre. Il est possible de fournir un résultat sans utiliser la résolution d'une équation du second degré. En supposant l'acide peu dissocié (réaction faiblement avancée : $[A\text{H}] > 10[A^-]$), il est possible de négliger $[A^-]$ devant $[A\text{H}]$ et d'écrire $c_0 - h \approx c_0$. L'expression de la constante d'équilibre conduit à :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0} \qquad \text{et donc au résultat :} \qquad h = [A^-] = \sqrt{K_A c_0}.$$



Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans le solution mesure :

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_A - \log c_0).$$

Cette expression simple suppose que $\mathrm{pH} \leq \mathrm{p}K_A - 1$. Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle.

Exercice résolu

Équilibre d'une solution d'acide éthanoïque

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration initiale $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

Réponse :

- L'**équilibre de contrôle** proposé s'écrit :

$$CH_3COOH \quad + \quad H_2O \quad = \quad CH_3COO^- \quad + \quad H_3O^+.$$

Moyennant l'hypothèse d'acide peu dissocié :

$$h = [CH_3COO^-] = \sqrt{K_A c_0} = 10^{-3,4} = 4{,}0.10^{-4}\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \quad \text{soit : pH } = 3,4$$

et $[CH_3COOH] = 9{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'acide peu dissocié ($\mathrm{pH} \leq 4,8 - 1$).

Bases faibles

Les raisonnements menés sur les acides faibles sont comparables pour les bases faibles : $\omega = [HO^-]$ remplace h et K_B remplace K_A. Ainsi pour une base faible B (de concentration initiale c_0), l'**équilibre de contrôle** est :

$$B \quad + \quad H_2O \quad = \quad BH^+ \quad + \quad HO^-.$$

Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle en introduisant l'avancement volumique $x = \omega = [HO^-]$:

	B	+	H_2O	=	BH^+	+	HO^-
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0 - \omega$		solvant		ω		ω

L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite ($c_0 - \omega \approx c_0$) conduit à la relation :

$$\omega = [BH^+] = \sqrt{K_B c_0}$$

mais suppose que l'espèce B est prédominante devant l'espèce BH^+. Autrement dit, l'hypothèse formulée suppose $pOH \leq pK_B - 1$ ou plus pratiquement $pH \geq pK_A + 1$.



Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans le solution mesure :

$$pH = 14 - pOH \ = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_0) = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_0).$$

Cette expression simple suppose que $pH \geq pK_A + 1$. Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

Exercice résolu

État d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa à la concentration initiale $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. L'éthanoate de sodium est un électrolyte fort. Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8.

Réponse :

L'éthanoate de sodium CH_3COONa est un électrolyte fort, qui conduit à la formation d'ions éthanoate CH_3COO^- à la concentration $1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} (et d'ions spectateurs Na^+). Il s'agit d'une base faible engagée dans la réaction :

$$CH_3COO^- \quad + \quad H_2O \quad = \quad CH_3COOH \quad + \quad HO^-.$$

L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite conduit à la relation :

$$\omega = [CH_3COOH] = \sqrt{K_B c_0} = 10^{-5{,}6} = 2{,}5.10^{-6} \text{ mol·L}^{-1}.$$

et $[CH_3COO^-] = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Il est possible de calculer :

$$h = \frac{K_e}{\omega} = 4{,}0.10^{-9} \text{ mol·L}^{-1} \text{ et pH } = 8{,}4.$$

Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'une réaction peu déplacée vers la droite :
$pH > pK_A + 1$.

4 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges

4.1 Ampholyte (espèce amphotère)

Rappelons qu'un **ampholyte** (ou une **espèce amphotère**) est une espèce susceptible de se comporter en acide et en base. Il s'agit par exemple du cas de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- qui appartient aux couples acido-basiques H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-}. Envisageons

une solution dans laquelle a été introduit l'ampholyte $A\text{H}^-$ à la concentration initiale c_0. L'ampholyte appartient aux couples $A\text{H}_2/A\text{H}^-$ ($\text{p}K_{A1}$) et $A\text{H}^-/A^{2-}$ ($\text{p}K_{A2}$).

D'après l'**échelle d'acidité** présentée à la figure 7.9, nous proposons l'**équilibre de contrôle** de constante d'équilibre K_T°, engageant un échange de proton entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite ($A\text{H}^-$ dans les deux cas) :

$$A\text{H}^- \quad + \quad A\text{H}^- \quad = \quad A\text{H}_2 \quad + \quad A^{2-} \qquad K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} < 1.$$

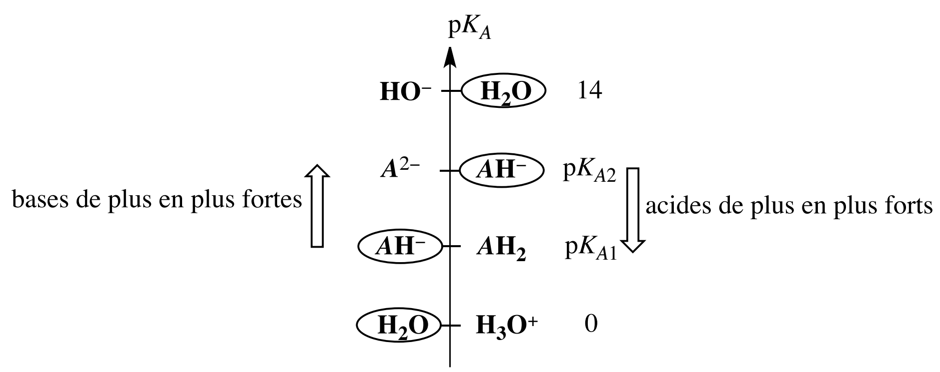


FIGURE 7.9 – Classement des espèces

Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle en introduisant l'avancement volumique x :

	$2\,A\text{H}^-$	$=$	$A\text{H}_2$	$+$	A^{2-}
EI	c_0		0		0
EF	$c_0 - 2x$		x		x

L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}.$$

Dans le cas où $K_T^\circ \ll 1$, il paraît légitime de supposer $c_0 - 2x \approx c_0$. Nous calculons alors :

$$[A\text{H}_2] = [A^{2-}] = c_0\sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}} \quad \text{et} \quad [A\text{H}^-] \approx c_0.$$

Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant l'une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{h[\mathrm{AH}^-]}{[\mathrm{AH}_2]} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A1} + \log\left(\sqrt{\frac{K_{A1}}{K_{A2}}}\right)$$

qui fournit : pH=$\frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{A1} + \mathrm{p}K_{A2})$. Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

Exercice résolu

État d'équilibre d'un ampholyte

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution dans laquelle ont été introduits des ions $H_2PO_4^-$ (et des ions Na^+) à la concentration initiale $c_0 = 1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Les couples engagés sont $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ (p$K_{A1} = 2,2$) et $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (p$K_{A2} = 7,2$).

Réponse :

L'**équilibre de contrôle** est :

$$H_2PO_4^- \quad + \quad H_2PO_4^- \quad = \quad H_3PO_4 \quad + \quad HPO_4^{2-} \qquad K_T^\circ = 10^{-5}$$

L'avancement volumique de l'équilibre de contrôle (noté x) est calculé par :

$$K_T^\circ = \frac{x^2}{[H_2PO_4^-]^2}$$

avec $[H_2PO_4^-] \approx 1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Ainsi $x = [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}] = 3{,}2.10^{-4}$ mol·L^{-1}.

4.2 Mélange acide faible/base conjuguée

Supposons un mélange formé par l'introduction d'un acide AH (concentration initiale $c_{0,1}$) et de sa base conjuguée A^- (concentration initiale $c_{0,2}$). Réalisons une **échelle d'acidité** (voir figure 7.10).

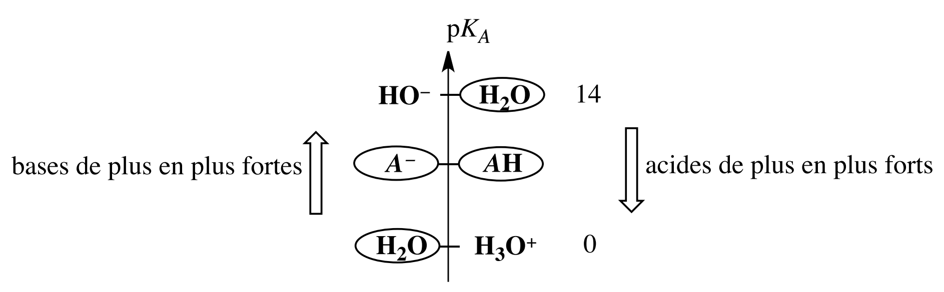


FIGURE 7.10 – Classement des espèces

L'**équilibre de contrôle** engageant l'échange de H^+ entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite est :

$$AH \quad + \quad A^- \quad = \quad A^- \quad + \quad AH \qquad K_T^\circ = 1$$

Il ne modifie pas les concentrations, de sorte que les concentrations en espèces AH et A^- à l'équilibre se confondent avec les concentrations initiales. Le pH mesuré par un pH-mètre trempé dans la solution s'exprime simplement par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{c_{0,2}}{c_{0,1}}\right).$$



Ce résultat est valable pour des acides AH et des bases A^- engagés dans des couples dont le pK_A n'est ni trop faible, ni trop élevé (en pratique compris entre 3 et 11). En fait, si l'acide est trop fort (engagé dans un couple de pK_A inférieur à 3) l'équilibre de contrôle proposé est en compétition avec l'action de l'acide AH sur l'eau. Si la base est trop forte (engagée dans un couple de pK_A supérieur à 11) l'équilibre de contrôle proposé est en compétition avec l'action de la base A^- sur l'eau. Ce type de situation dépasse le cadre de notre propos.

4.3 Mélange acide faible/base non conjuguée

Deux cas de figures peuvent se présenter : une **échelle d'acidité** étant tracée, si la réaction prépondérante envisagée est une réaction prépondérante quantitative il faut en tenir compte et aboutir à la disparition du réactif limitant. Sur le nouveau système (**solution équivalente**), un nouveau choix de réaction prépondérante est effectué, et ce, jusqu'à rencontrer un équilibre de contrôle correspondant à l'une des situations précédemment évoquées. Si la réaction prépondérante envisagée entre acide et base non conjuguée est déjà un **équilibre de contrôle**, un calcul du produit des constantes d'acidité est nécessaire. Envisageons le mélange d'un acide A_2H et de la base A_1^- (aux concentrations initiales respectives $c_{0,2}$ et $c_{0,1}$). Les pK_A des couples engagés sont notés pK_{A1} (pour le couple $A_1\text{H}/A_1^-$) et pK_{A2} (pour le couple $A_2\text{H}/A_2^-$). Le positionnement des couples sur une **échelle d'acidité** est présenté à la figure 7.11.

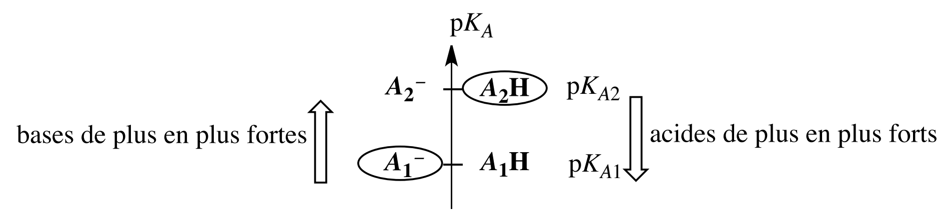


FIGURE 7.11 – Classement des espeèces

La solution est le siège de l'**équilibre de contrôle** de constante d'équilibre K_T° :

$$A_1^- \quad + \quad A_2\text{H} \quad = \quad A_1\text{H} \quad + \quad A_2^- \qquad K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} < 1$$

Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle retenu en introduisant l'avancement volumique x :

	A_1^-	+	A_2H	=	A_1H	+	A_2^-
EI	$c_{0,1}$		$c_{0,2}$		0		0
EF	$c_{0,1}-x$		$c_{0,2}-x$		x		x

L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{x^2}{(c_{0,1}-x)(c_{0,2}-x)}.$$

Dans le cas où $K_T^\circ \ll 1$, il paraît légitime de supposer $c_{0,1}-x \approx c_{0,1}$ et $c_{0,2}-x \approx c_{0,2}$. Nous calculons alors :

$$[A_1\text{H}] = [A_2^-] = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}c_{0,1}c_{0,2}} \qquad \text{et :} \qquad [A_1^-] \approx c_{0,1} \quad \text{et} \quad [A_2\text{H}] \approx c_{0,2}.$$

Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant l'une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{h[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \qquad \text{et} \qquad \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\sqrt{\frac{K_{A1}}{K_{A2}}}\sqrt{\frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}}\right)$$

qui fournit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + \frac{1}{2}\log\left(\frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}\right).$$

Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

4.4 Mélange quelconque : exemple

Nous disposons désormais des connaissances nécessaires à la détermination de **l'état final d'équilibre** d'un mélange quelconque. Envisageons le mélange constitué d'ions oxonium H_3O^+ (à la concentration initiale 0,2 mol·L^{-1}), d'ions hydroxyde HO^- (à la concentration initiale 0,1 mol·L^{-1}) et d'ammoniac NH_3 (à la concentration initiale 0,2 mol·L^{-1}). Le but est de calculer l'état final d'équilibre de la solution mélange connaissant $\text{p}K_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$. La première **réaction prépondérante** envisagée est une **réaction prépondérante quantitative** engageant les ions H_3O^+ et HO^- selon :

$$H_3O^+ \quad + \quad HO^- \quad = \quad 2\ H_2O.$$

La **solution équivalente** après prise en compte de la réaction est constituée par le mélange : H_3O^+ (0,1 mol·L^{-1}) et NH_3 (0,2 mol·L^{-1})(nouveau point de départ). La **réaction prépondérante** suivante est toujours une **réaction prépondérante quantitative** :

$$H_3O^+ \quad + \quad NH_3 \quad = \quad NH_4^+ \quad + \quad H_2O.$$

La **solution équivalente** après prise en compte de cette réaction prépondérante quantitative est constituée d'ammoniac NH_3 (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}) et d'ions ammonium NH_4^+ (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}). Nous sommes ramenés à un cas connu : le mélange acide/base conjuguée. La **réaction prépondérante** proposée alors est un **équilibre de contrôle** :

$$NH_3 \quad + \quad NH_4^+ \quad = \quad NH_4^+ \quad + \quad NH_3$$

qui ne modifie pas les concentrations. L'état d'équilibre est donc constitué par un mélange d'ammoniac NH_3 (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}) et d'ions ammonium NH_4^+ (à la concentration 0,1 mol·L^{-1}). **La méthode de la réaction prépondérante** conduit effectivement à l'état final après prise en compte d'un **équilibre de contrôle**.

5 Titrages acido-basiques

5.1 Généralités sur les titrages

Titrage direct ou indirect, équivalence d'un titrage

Définition

Un titrage est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé (noté A_1) dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réactif (noté A_2) qui réagit avec lui de façon totale et rapide. Le bilan de la réaction totale s'écrit :

$$\nu_1 A_1 \quad + \quad \nu_2 A_2 \quad = \quad \nu_1' B_1 \quad + \quad \nu_2' B_2 \quad + \dots$$

À l'occasion d'un **titrage direct**, la réaction totale précédente est qualifiée de **réaction de titrage**. La solution analysée contenant l'espèce A_1 est appelée *solution à titrer* ou *solution titrée*. Le réactif A_2 ajouté pour réaliser l'opération est appelé *réactif titrant*. La solution à analyser est usuellement positionnée dans un bécher de titrage tandis que le réactif titrant est délivré par une burette graduée. L'objectif de l'expérimentateur est le repérage expérimental de l'**équivalence du titrage** : il s'agit de la situation correspondant à une mise en présence des substances A_1 et A_2 dans les proportions stœchiométriques (c'est-à-dire selon des proportions indexées sur la stœchiométrie en A_1 et A_2 dans la réaction de titrage). Nous retiendrons à l'équivalence du titrage la relation entre quantités de matière :

$$\frac{n(A_1)_0}{\nu_1} = \frac{n^{\text{eq}}(A_2)}{\nu_2}$$

en notant $n(A_1)_0$ la quantité de matière initiale en substance A_1 (*a priori* inconnue) et $n^{\text{eq}}(A_2)$ la quantité de matière en substance A_2 ajoutée à l'équivalence (*a priori* mesurée expérimentalement). Dans le cas le plus fréquent le composé A_2 est introduit sous forme d'une solution aqueuse, la quantité de matière en substance A_2 ajoutée à l'équivalence s'exprime par :

$$n^{\text{eq}}(A_2) = cv_{\text{eq}}$$

avec c la concentration du réactif titrant (donc connue) et v_{eq} le **volume équivalent** (volume de titrant délivré à l'équivalence). La quantité de matière $n(A_1)_0$ s'exprime par :

$$n(A_1)_0 = c_1 v_0$$

avec c_1 la concentration de l'espèce titrée dans la solution initiale et v_0 le volume de la solution initiale analysée. Le **volume équivalent** est déterminé expérimentalement. En effet, l'équivalence correspond à une modification assez brutale du comportement du système et on peut observer à la rencontre du point équivalent :

- l'apparition, la disparition ou une modification de couleur du milieu ;
- une rupture de pente dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume v de titrant délivré ;
- une pente maximale dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume v de titrant délivré.

Ces points seront développés plus loin dans le cas précis de titrages particuliers. À l'occasion d'un **titrage indirect** de la substance A_1, un excès de réactif A_2 est introduit et la concentration en produit B_1 est évaluée par un nouveau titrage direct. L'opération permet de déterminer la concentration de la substance A_1 dans l'échantillon analysé. Une variante consiste à introduire un excès de réactif A_2 **connu avec précision**, et à titrer la quantité restante de réactif A_2 par un nouveau titrage direct. L'opération permet une nouvelle fois de déterminer la concentration de la substance A_1 dans l'échantillon analysé. On parle dans ce dernier cas de **titrage en retour.**

Dispositif expérimental, erreurs et incertitudes

Nous présentons le dispositif employé pour un titrage direct à la figure 7.12 page 403. La grandeur usuellement mesurée est le **volume équivalent** (volume de titrant délivré à l'équivalence).

La mesure expérimentale est inévitablement entachée d'**erreur**. Lors de la mesure d'une grandeur physique X, l'erreur est la différence entre la valeur mesurée x et la valeur vraie X (généralement inconnue puisqu'elle est recherchée). Dans le cas d'un titrage, l'erreur de titrage s'exprime par l'erreur portant sur le volume équivalent mesuré. Il existe deux types d'erreurs possibles : les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires. Les erreurs systématiques ne varient pas dans des conditions de mesures répétées (il peut s'agit d'une erreur de fonctionnement d'un appareil ou encore d'une erreur dans la procédure expérimentale retenue). Les erreurs aléatoires sont détectées par une méthode statistique, en répétant plusieurs fois une même mesure et en obtenant des résultats légèrement différents.

L'**incertitude** ΔX sur une grandeur physique X traduit les tentatives scientifiques pour estimer l'importance des erreurs aléatoires commises. On rencontre en pratique deux types d'incertitudes : l'incertitude de type A est estimée de façon statistique, en réalisant un grand nombre de fois une même expérience tandis que l'incertitude de type B est évaluée à partir des spécifications des appareils de mesure et des conditions expérimentales. Dans le cas de la mesure d'un volume équivalent, nous estimerons l'incertitude Δv_{eq} de type B. Le volume délivré par une burette graduée s'exprime par :

$$v = v(\text{initial}) - v(\text{final}).$$

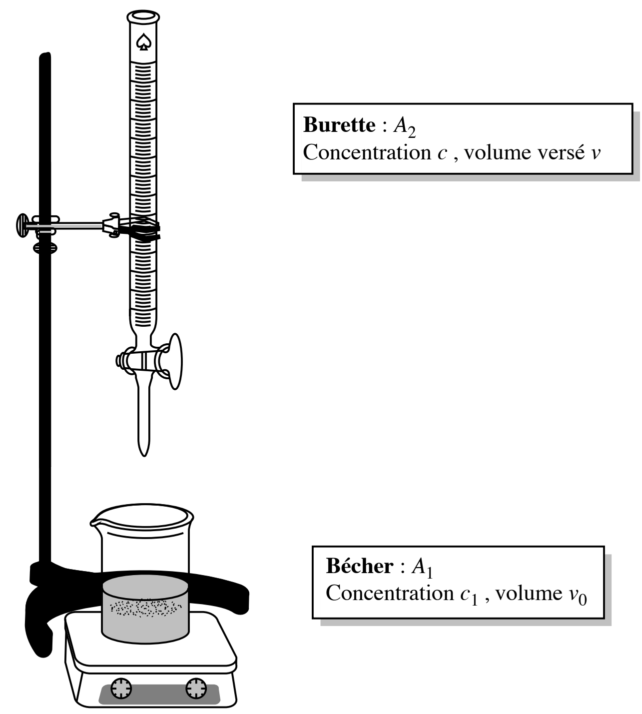


FIGURE 7.12 – Dispositif expérimental

L'incertitude sur le volume délivré s'exprime par :

$$\Delta v = \sqrt{(\Delta v(\text{initial}))^2 + (\Delta v(\text{final}))^2}$$

avec $\Delta v(\text{final})$ et $\Delta v(\text{initial})$ les incertitudes portant sur la mesure des volumes dans l'état final et dans l'état initial. On dit ainsi que les incertitudes s'additionnent *en quadrature*. L'incertitude portant sur la mesure d'un volume de liquide placé dans une burette graduée peut avoir plusieurs origines :

- une incertitude liée à l'appareillage expérimental : l'incertitude portant sur le volume délivré par la verrerie de laboratoire est indiquée par le constructeur. La verrerie de classe A correspond à une incertitude relative inférieure à 0,2 % tandis que la verrerie de classe B correspond à une incertitude relative inférieure à 0,5 %. Nous notons $\Delta v_{\text{burette}}$ cette incertitude dans le cas du volume délivré par une burette graduée ;
- une incertitude liée à la lecture sur la burette graduée : elle correspond à une demi-graduation de la burette, c'est-à-dire 0,05 mL pour une burette graduée en 0,1 mL (cas fréquent). Nous notons $\Delta v_{\text{lecture}}$ cette incertitude ;
- une incertitude liée au fait qu'une burette délivre un volume à la goutte près (volume d'une goutte égal à 0,05 mL). Nous notons Δv_{goutte} cette incertitude ;

- une incertitude liée au choix de la méthode chimique permettant de déterminer le volume à délivrer. Nous notons $\Delta v_{\text{méthode}}$ cette incertitude.

Ainsi, dans le cas de la mesure d'un volume équivalent délivré par une burette graduée :

$$\Delta v = \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + \left(\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}}\right)^2}$$

car la seule incertitude sur le volume initial est une incertitude sur la lecture de la graduation correspondant au zéro de la burette, tandis que l'incertitude sur le volume final correspond à l'ensemble des incertitudes présentées.



L'incertitude Δv_{eq} sur la mesure d'un volume équivalent a des conséquences sur la présentation du résultat du titrage réalisé et sur la valeur numérique de la concentration en substance A_1. La notion d'incertitude est essentielle dans la démarche scientifique que nous décrivons, car elle permet de juger la **qualité** d'un titrage.

5.2 Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage

Un **titrage acido-basique**est un titrage direct qui met en jeu une réaction de titrage de type acido-basique. Il peut être suivie par pH-métrie (évolution du pH au cours de la réalisation du titrage). La pH-métrie est un cas particulier de **potentiométrie** : un pH-mètre mesure en réalité la différence de potentiel entre deux électrodes. Ces deux électrodes sont une **électrode de référence** (de potentiel constant) et une électrode dont le potentiel E est sensible à la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$ (**électrode de verre**). Une valeur du pH est fournie par l'appareil grâce à un **étalonnage**. En effet il existe une relation affine entre la différence de potentiel mesurée et le pH de la solution considérée :

$$\Delta E = a + b\text{pH}$$

(a et b sont des grandeurs déterminées par étalonnage de l'appareil avec des solutions de pH connus). Une électrode de verre est elle-même constituée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé : électrode Ag(s)/AgCl(s) dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 0,1 mol·L^{-1}. Une fine paroi de verre (50 μm) sépare cette solution de la solution extérieure dont on cherche à mesurer le pH (voir figure 7.13).

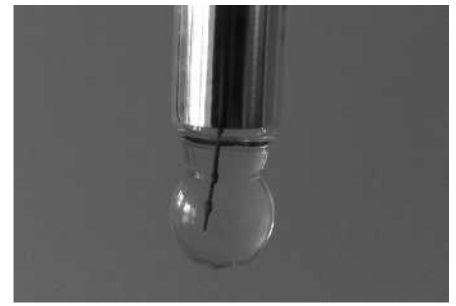


FIGURE 7.13 – Photo d'une électrode de verre

Une électrode dont le potentiel est sensible à la concentration d'un type d'ions particulier est appelée électrode *spécifique*. Une électrode de verre est donc une électrode spécifique à ions oxonium H_3O^+.



Notons que la réponse d'une électrode de verre en milieu pauvre en ions oxonium est souvent insuffisante, on parle d'*erreur alcaline*. En effet, l'électrode de verre est sensible à la présence de cations type Na^+ ou K^+. Ces cations sont donc susceptibles de perturber la mesure : lorsque la concentration en ions oxonium est faible, la réponse de l'électrode est due à la présence des ions perturbateurs et non à celle des ions oxonium. Cette situation est rencontrée dans les milieux basiques usuellement obtenus au laboratoire (à partir de solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium, riches en ions alcalins) et il est vain d'espérer pouvoir étudier des milieux de pH notablement supérieur à 12 avec les électrodes usuelles.

Un titrage acido-basique peut aussi être suivi par **conductimétrie** : introduction dans la solution d'une cellule de mesure conductimétrique reliée à un conductimètre. Les deux méthodes permettent de repérer l'équivalence du titrage et de mesurer le volume équivalent de titrant ajouté.

5.3 Titrage acide fort/base forte

Position de l'équivalence

Envisageons le titrage d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique $H_3O^+Cl^-$ ou acide nitrique $H_3O^+NO_3^-$ contenu dans un bécher) à la concentration c_1 et de volume v_0. Le réactif titrant (contenu dans la burette) est de la soude (Na^+HO^-) à la concentration c. Lors du titrage, le bécher est le siège de la réaction de titrage :

$$H_3O^+ \quad + \quad HO^- \qquad = \qquad 2\ H_2O.$$

Cette réaction est une réaction quantitative (de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{14}$) et rapide, deux caractéristiques indispensables pour une réaction de titrage. À l'équivalence, la relation :

$$n_{H_3O^+} = (n_{HO^-})_{\text{ajouté}}$$

est vérifiée, il s'agit de la relation à l'équivalence. Cette équation est traduite par :

$$c_1 v_0 = c v_{eq}$$

où v_{eq} correspond au volume de base versé (titrant) lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure expérimentale de v_{eq} conduit à la détermination de la concentration c_1 en acide fort (v_0 et c sont supposés connus). Ainsi :

$$c_1 = c\frac{v_{eq}}{v_0}.$$

Incertitude

Nous avons indiqué précédemment l'existence d'une incertitude portant notamment sur la mesure du volume équivalent v_{eq}. L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration c_1 :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Exemple d'application numérique

Nous étudions l'exemple du titrage d'une solution d'ions H_3O^+ (volume $v_0 = 10{,}00$ mL) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}100$ mol·L^{-1}). Nous mesurons le volume équivalent $v_{eq} = 10{,}00$ mL. Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (l'incertitude liée à la burette est égale à $\Delta v_{burette} = 0{,}05$ mL) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned}\Delta v_{eq} &= \sqrt{(\Delta v_{lecture})^2 + (\Delta v_{burette} + \Delta v_{lecture} + \Delta v_{goutte} + \Delta v_{méthode})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05+0,05+0,05+0)^2} = 0{,}16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

L'incertitude Δv_{eq} est majorée à la valeur $\Delta v_{eq} = 0{,}2$ mL.



On ne conserve généralement qu'un seul chiffre significatif dans la donnée numérique d'une incertitude, en fournissant le résultat sous une forme majorée.

Le résultat de mesure de la concentration c_1 devra être exprimé sous la forme $c_1 \pm \Delta c_1$. Nous évaluons la valeur de Δc_1 par :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\Delta c = 0$. La solution à titrer, de volume v_0, à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 10 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0{,}02$ mL. Il vient alors :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = 0,02.$$

Comme le calcul fournit $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}, nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_1 = (1,00 \pm 0,02).10^{-1} \text{ mol·L}^{-1}$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimales que l'incertitude.

Expression du pH au cours du titrage

Il est possible de déterminer de façon approchée l'expression analytique de $\text{pH} = f(v)$ où v désigne le volume de base (titrant) ajouté.

- $v = 0$: le bécher contient un acide fort : $\text{pH} = -\log c_1$.
- $0 < v < v_{\text{eq}}$: $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\dfrac{c_1 v_0 - cv}{v_0 + v}\right) = -\log\left(\dfrac{c(v_{\text{eq}} - v)}{v_0 + v}\right)$ en utilisant la relation à l'équivalence. Il s'agit d'une courbe dont la pente est croissante.
- $v = v_{\text{eq}}$: la solution équivalente ne contient que de l'eau, l'équilibre de contrôle est la réaction d'autoprotolyse qui conduit à $[H_3O^+] = [OH^-]$. Le pH vaut : $\text{pH} = 7,0$.
- $v > v_{\text{eq}}$: la base ajoutée est en excès dans le milieu et impose le pH. Ainsi :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{c(v - v_{\text{eq}})}{v_0 + v}\right).$$

Il s'agit dans ce cas d'une courbe de pente décroissante.



Remarquons que la pente étant croissante avant l'équivalence et décroissante après, elle est par conséquent maximale à l'équivalence. Il s'agit donc du bon critère pour repérer expérimentalement la position de l'équivalence. Par ailleurs, notons qu'au point équivalent du titrage d'un acide fort par une base forte, on mesure $\text{pH} = 7,0$.

Allure de la courbe

Un **point d'inflexion** est rencontré pour la courbe $\text{pH} = f(v)$ au **point équivalent**. Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique $H_3O^+NO_3^-$ (volume $v_0 = 10$ mL et concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}1$ mol·L^{-1}), l'évolution observée est présentée à la figure 7.14.

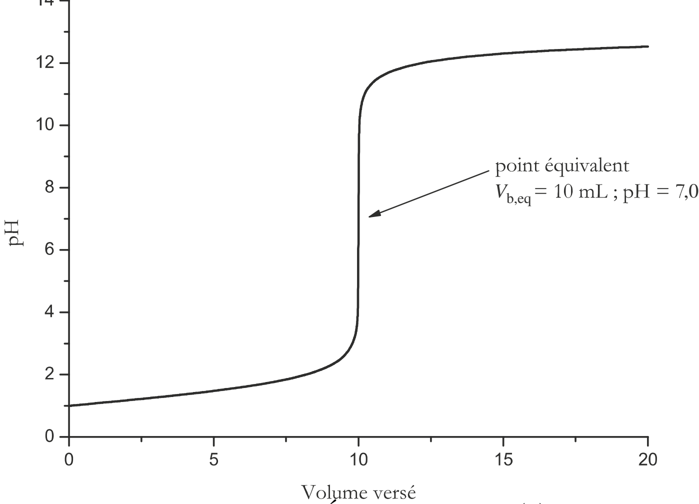


FIGURE 7.14 – Évolution $\text{pH} = f(v)$

Localisation expérimentale de l'équivalence

Il est possible, une fois la courbe $\text{pH} = f(v)$ tracée, de déterminer la **position de l'équivalence** lorsque le fort saut de pH est rencontré. Une méthode se révèle plus précise lorsque le nombre de points expérimentaux est suffisant, mais elle nécessite un traitement informatique des résultats : il s'agit de tracer la dérivée : $\dfrac{\text{dpH}}{\text{d}v} = g(v)$. Le point équivalent (correspondant à un point d'inflexion de la courbe $\text{pH} = f(v)$) est rencontré pour le volume v correspondant au maximum de la courbe dérivée (voir figure 7.15).

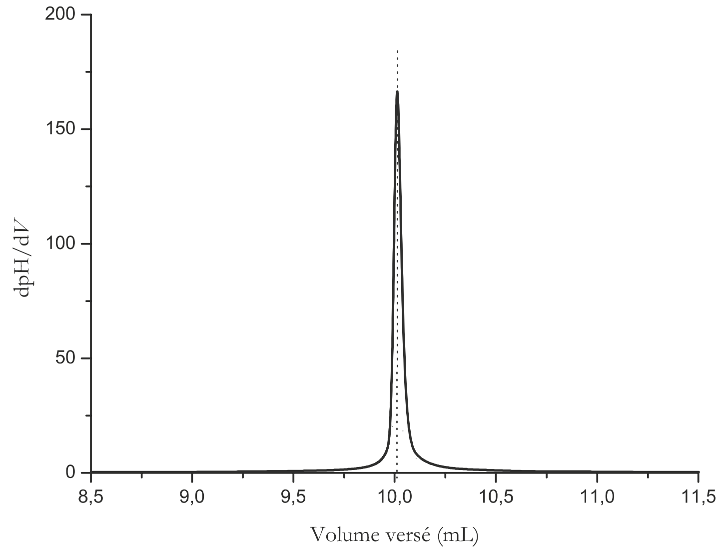


FIGURE 7.15 – Courbe dérivée



L'expression mathématique proposée indique que la *méthode des tangentes*, parfois utilisée pour proposer un volume équivalent à partir de l'allure de la courbe pH $= f(v)$ est **à prendre avec précautions dans la plupart des cas**, car elle repose sur des considérations fausses. En effet, alors que l'on recherche le point de la courbe où la pente est maximale, la méthode des tangentes identifie un centre local de symétrie de la courbe. Ainsi cette méthode suppose que la courbe $\text{pH} = f(v)$ est symétrique par rapport au point d'inflexion localisé à l'équivalence, ce qui n'est exact que si la dilution due à l'ajout est négligeable et si les concentrations c_1 et c sont égales (ce qui limite considérablement la méthode !). Pour des réactions de stœchiométrie 1 :1 (acido-basicité), les résultats peuvent être acceptables.

Expérimentalement, les **indicateurs colorés** acido-basiques sont couramment utilisés. Un **indicateur coloré** est une espèce manifestant un rôle acido-basique et participant à un couple noté $\text{H}In/In^-$ dont les formes $\text{H}In$ et In^- présentent des couleurs différentes détectables même en très faibles concentrations. Le **diagramme de prédominance** de l'indicateur coloré $\text{H}In$ montre que le changement de couleur s'opère aux alentours de $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{H}In/In^-)$.

Ainsi si ce pK_A est voisin du pH attendu au point équivalent, l'indicateur choisi constituera un bon moyen de détection du **point équivalent**.



Notons que l'indicateur coloré, espèce acido-basique, doit être introduit en faible quantité pour ne pas perturber le titrage.

Le tableau 7.1 rassemble quelques indicateurs colorés et leur zone de virage :

indicateur coloré	**couleur de l'acide**	**couleur de la base**	**zone de virage**
bleu de bromophénol	jaune	violet	3,0 – 4,6
hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,9 – 5,5
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 – 6,2
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 – 6,8
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,1 – 7,6
rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
phénolphtaléine	incolore	rose	8,1 – 10,0

TABLE 7.1 – Indicateurs colorés d'usage courant et leur zone de virage

La mise en évidence du point équivalent par utilisation d'un indicateur coloré est une bonne méthode lorsque l'indicateur coloré est bien choisi, ce qui suppose de connaître le (ou les) pK_A de l'espèce (ou des espèces) titrées, et donc en général leur nature chimique. Ainsi le bleu de bromothymol peut être utilisé pour le titrage acide fort/base forte.

Méthode de GRAN

La méthode de GRAN cherche à **linéariser** la courbe pH $= f(v)$. Avant l'équivalence :

$$[H_3O^+] = \frac{c(v_{eq} - v)}{v_0 + v} = 10^{-\text{ pH}}.$$

Ainsi :

$$10^{-\text{ pH}}(v_0 + v) = c(v_{eq} - v) = g(v).$$

L'expérimentateur, au lieu de tracer pH $= f(v)$, envisagera l'évolution de :

$$10^{-\text{ pH}}(v_0 + v) = g(v).$$

Il s'agit d'une droite qu'il suffit de prolonger jusqu'à l'axe des abscisses. L'expression précédente montre que l'intersection a lieu pour $v = v_{eq}$, déterminé ici avec précision. Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique H_3O^+ NO_3^- (volume v_0 =10 mL et concentration

$c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}1$ mol·L^{-1}), l'évolution observée est présentée à la figure 7.16 page 410. Remarquons que le traitement du dosage d'une base forte par un acide fort est tout à fait similaire à celui présenté ici. La courbe pH $= f(v)$ est alors décroissante (v désigne alors la volume d'acide titrant délivré).

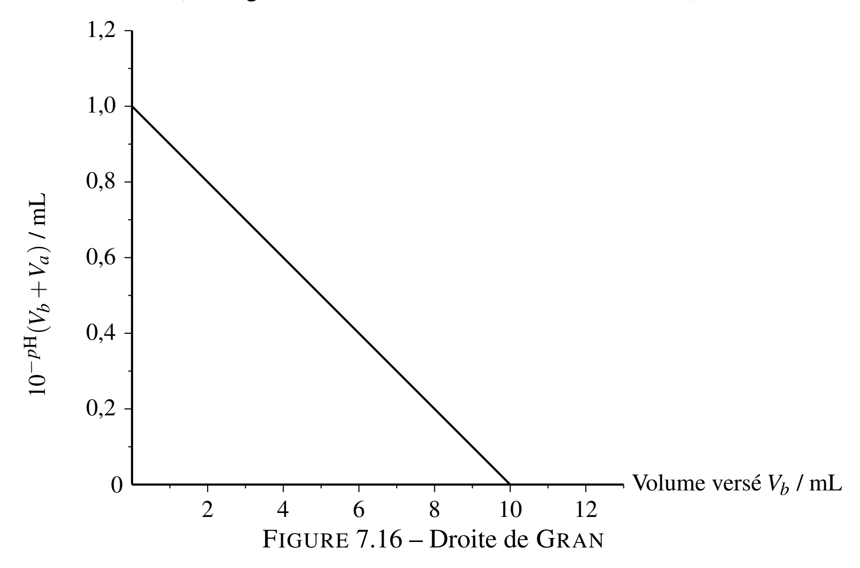


FIGURE 7.16 – Droite de GRAN

Titrage conductimétrique

Le titrage peut être suivi par **conductimétrie** : l'évolution de la conductivité σ est tracée en fonction de v, volume de base ajouté.



Une erreur classique consiste à oublier la présence des contre-ions (Na^+ et NO_3^- si l'acide fort titré est de l'acide nitrique) qui participent à la conductivité. Afin de pallier ce problème, il est utile d'écrire la réaction de titrage avec les contre-ions :

$$Na^+HO^- \quad + \quad H_3O^+NO_3^- \quad = \quad 2\,H_2O \quad + \quad Na^+NO_3^-.$$

Il est possible d'établir les expressions $\sigma = f(v)$ au cours du titrage. Nous rappelons que la conductivité σ s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\mathrm{eq}} c_i$$

avec i un ion de la solution, de concentration c_i, de charge z_i et de conductivité ionique molaire équivalente $\lambda_{i,\mathrm{eq}}$. Comme la grandeur $\lambda_{i,\mathrm{eq}}$ dépend de la composition de la solution, on approxime cette grandeur à une constante $\lambda^0_{i,\mathrm{eq}}$ pour des solutions suffisamment diluées ($\lambda^0_{i,\mathrm{eq}}$ désigne la **conductivité ionique molaire équivalente limite** qui correspond à la limite de $\lambda_{i,\mathrm{eq}}$ à dilution infinie, c'est-à-dire lorsque la concentration c_i tend vers zéro). Nous réalisons

le tableau d'avancement (en quantités de matière) de la réaction de titrage, en distinguant la situation $v < v_{eq}$ et la situation $v > v_{eq}$:

	Na^+	HO^-	+	H_3O^+	NO_3^-	=	2 H_2O	+	Na^+	NO_3^-
EI	cv	cv		c_1v_0	c_1v_0		solvant		cv	c_1v_0
EF($v < v_{eq}$)	cv	0		$c_1v_0 - cv$	c_1v_0		solvant		cv	c_1v_0
EF($v > v_{eq}$)	cv	$cv - c_1v_0$		0	c_1v_0		solvant		cv	c_1v_0

- $v < v_{eq}$: dans le bécher les ions Na^+ remplacent des ions oxonium H_3O^+, σ s'exprime par :

$$\sigma = \lambda^0_{NO_3^-}\frac{c_1v_0}{v_0+v} + \lambda^0_{H_3O^+}\frac{c_1v_0 - cv}{v_0+v} + \lambda^0_{Na^+}\frac{cv}{v_0+v}.$$

- $v > v_{eq}$: dans le bécher les ions Na^+ et HO^- sont ajoutés en excès, σ s'exprime par :

$$\sigma = \lambda^0_{NO_3^-}\frac{c_1v_0}{v_0+v} + \lambda^0_{HO^-}\frac{cv - c_1v_0}{v_0+v} + \lambda^0_{Na^+}\frac{cv}{v_0+v}.$$

Il est plus pratique de manipuler des **relations affines** lorsque ceci est possible. Pour cette raison, les conditions expérimentales sont souvent choisies de façon à pouvoir **négliger le facteur de dilution** provoqué par l'ajout de base : $v_0 + v \approx v_0$ implique alors que les deux évolutions $\sigma = f(v)$ sont des portions de droites. Si la dilution n'est pas négligeable, c'est traditionnellement l'évolution de :

$$\sigma' = \sigma\frac{v_0+v}{v_0} = f(v)$$

qui est tracée. La grandeur σ' est qualifiée de **conductivité corrigée du facteur de dilution** ou encore de **conductivité corrigée**. Les expressions précédentes montrent qu'il s'agit de deux portions de droites. Avant l'équivalence :

$$\sigma\frac{v_0+v}{v_0} = \lambda^0_{NO_3^-}c_1 + \lambda^0_{H_3O^+}c_1 + \left(\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{H_3O^+}\right)\frac{cv}{v_0}$$

et après l'équivalence :

$$\sigma\frac{v_0+v}{v_0} = \lambda^0_{NO_3^-}c_1 - \lambda^0_{HO^-}c_1 + \left(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{OH^-}\right)\frac{cv}{v_0}$$

Avant l'équivalence il s'agit d'une **droite décroissante** ($\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{H_3O^+} < 0$ à cause de la forte valeur de $\lambda^0_{H_3O^+}$) tandis qu'il s'agit d'une **droite croissante après l'équivalence** ($\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-} > 0$). Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique $H_3O^+NO_3^-$ (volume $v_0 = 10$ mL et concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}1$ mol·L^{-1}), l'évolution observée est présentée à la figure 7.17.

L'**équivalence** est repérée par la **rupture de pente**.

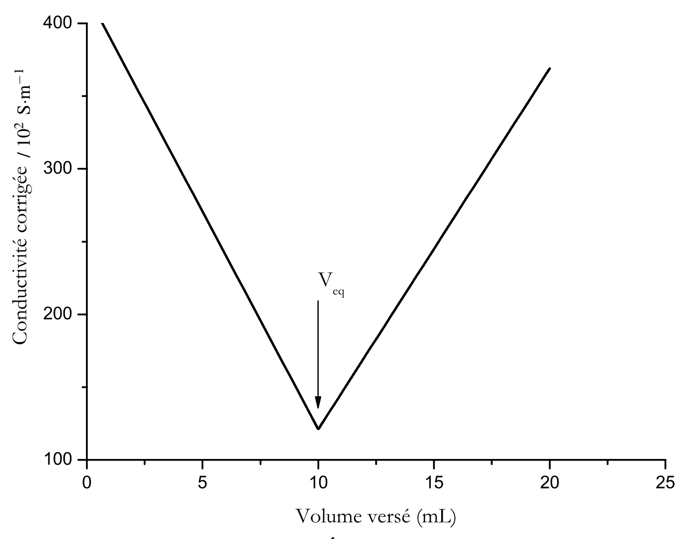


FIGURE 7.17 – Évolution $\sigma = f(v)$

En pratique ce sont les portions affines constatées (loin de l'équivalence) qui sont prolongées et déterminent par leur intersection la position du volume équivalent.

Notons qu'il est possible de prévoir **qualitativement** ces évolutions. Avant l'équivalence les ions Na^+ **remplacent** les ions oxonium H_3O^+ dans le bécher (la solution reste électriquement neutre). La conductivité décroît car les ions Na^+ sont moins conducteurs que les ions oxonium H_3O^+ ($\lambda^0_{H_3O^+}$ est la valeur la plus forte rencontrée en solution aqueuse). Après l'équivalence la conductivité augmente car les ions Na^+ et HO^- sont ajoutés en excès.

5.4 Titrage d'un acide faible par une base forte

Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment : l'acide AH est contenu dans le bécher (volume v_0 et concentration c_1). Le réactif titrant (contenu dans la burette) est la soude (Na^+HO^-) à la concentration c. Le volume ajouté est noté v.

Position de l'équivalence, incertitude

Le cas étudié ici est celui d'un acide faible de pK_A moyen (compris entre $3,0$ et $8,0$) . Celui-ci n'est pas envisagé dans des conditions de très forte dilution (son comportement serait alors voisin de celui d'un acide fort). Le bécher est le siège de la réaction de constante d'équilibre K_T° :

$$A\text{H} \quad + \quad \text{HO}^- \quad = \quad A^- \quad + \quad \text{H}_2\text{O} \qquad K_T^\circ = \frac{K_A}{K_e} \gg 1.$$

Dans le cas du titrage de l'acide éthanoïque (acétique) par la soude, l'équation de titrage est :

$$\text{CH}_3\text{COOH} \quad + \quad \text{HO}^- \quad = \quad \text{CH}_3\text{COO}^- \quad + \quad \text{H}_2\text{O} \qquad K_T^\circ = 1,6.10^9.$$

La réaction est rapide et quantitative (indispensable pour un titrage). À l'**équivalence** les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, la relation :

$$n_{AH} = (n_{HO^-})_{\text{ajouté}}$$

est vérifiée. Elle est traduite par l'égalité :

$$c_1 v_0 = c v_{eq}$$

où v_{eq} correspond au volume de base versé lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure de ce volume permet de déterminer la concentration c_1 de l'acide (v_0 et c sont supposées connues). Ainsi :

$$c_1 = c\frac{v_{eq}}{v_0}.$$

L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration c_1 :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Expression du pH au cours du titrage

Il est possible de déterminer l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de base ajouté.

- $v = 0$: la solution est un acide faible. En le supposant peu dissocié il vient :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_A - \log c_1\right).$$

- $0 < v < v_{eq}$: la solution contient un mélange AH/A^- (mélange acide/base conjuguée). Le pH s'exprime par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right).$$

  Exprimons chacune des concentrations :

$$[AH] = \frac{c_1 v_0 - cv}{v_0 + v} = \frac{c(v_{eq} - v)}{v_0 + v} \qquad \text{et} \qquad [A^-] = \frac{cv}{v_0 + v}.$$

  Ainsi :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{v}{v_{eq} - v}\right).$$

  En introduisant la variable réduite $x = \frac{v}{v_{eq}}$, le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right) \qquad \text{pour } x \in]0;1[.$$

- $v = v_{eq}$: le bécher contient la base A^-, le pH est basique (supérieur à 7).
- $v > v_{eq}$: le pH est imposé par la base forte en excès :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{c(v - v_{eq})}{v_0 + v}\right).$$

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume $v_0 = 10$ mL et concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}1$ mol·L^{-1}) l'évolution observée est présentée à la figure 7.18.

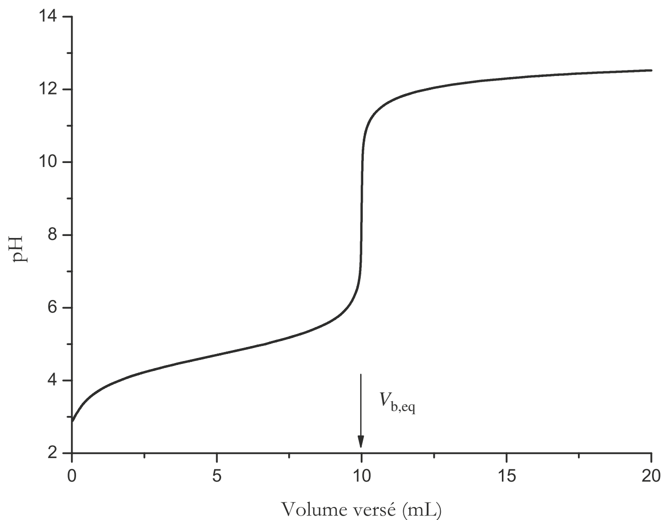


FIGURE 7.18 – Évolution pH $= f(v)$

Notons l'existence d'un **point d'inflexion** caractéristique à la **demi-équivalence**.



La courbe pH $= f(v)$ n'est pas symétrique par rapport au point d'inflexion localisé à l'équivalence. La *méthode des tangentes* qui localise un centre local de symétrie de la courbe ne permet pas d'identifier rigoureusement le point équivalent.

Points particuliers, validité de l'expression pH$= f(v)$

Quelques **points particuliers** se distinguent.

- $v = v_{eq}/2$: il s'agit de la **demi-équivalence**. L'application de la relation déterminée précédemment conduit à :

$$\text{pH} = \text{p}K_A.$$

- $v = v_{eq}$: **équivalence**. La solution est alors une solution de base faible, le pH est basique ($> 7{,}0$).



En pratique, l'expression pH= $f(v)$ établie pour $0 < v < v_{\text{eq}}$ est valide lorsque l'acide n'est pas trop dissocié avant la début du titrage (de pK_A supérieur à 3,0), pas trop dilué, et pour un volume v compris entre $0,1v_{\text{eq}}$ et $0,9v_{\text{eq}}$. Nous nous accorderons pour utiliser l'expression de pH $= f(v)$ déterminée pour $0 < v < v_{\text{eq}}$ lorsque le pH initial (à $v = 0$) est inférieur à p$K_A - 1$.

Notons que pour un acide très faible (de pK_A supérieur à 8,0), la réaction de titrage devient de moins en moins quantitative (la constante d'équilibre K_T° associée à la réaction de titrage diminue) : le saut de pH associé à l'équivalence est de moins en moins marqué et devient éventuellement insuffisant pour un titrage précis.

Domaine de HENDERSON

Dans le cas des acides faibles courants (c'est-à-dire peu dissociés), il apparaît une zone particulière appelée zone de HENDERSON et située pour $0 < v < v_{\text{eq}}$. Elle est caractérisée par les propriétés suivantes :

- le pH **varie peu** et ne dépend pas de la dilution ;
- le point de demi-équivalence est point de symétrie et **point d'inflexion**. Il s'agit d'une propriété de la fonction :

$$\log\left(\frac{x}{1-x}\right).$$

- à la **demi-équivalence** pH $=$ pK_A.

La tangente à la courbe au point d'inflexion est appelée droite de HENDERSON.

Méthode de GRAN

La méthode de GRAN cherche à **linéariser** la courbe pH $= f(v)$ pour $v < v_{\text{eq}}$. La constante d'équilibre K_A s'exprime par :

$$K_A = \frac{h[A^-]}{[\text{AH}]} = \frac{10^{-\text{ pH}}v}{v_{\text{eq}} - v}$$

en utilisant les expressions des concentrations déterminées précédemment. Ainsi le tracé de :

$$10^{-\text{ pH}}v = g(v)$$

doit être une droite de coefficient directeur $-K_A$ qui croisera l'axe des abscisses en $v = v_{\text{eq}}$. En effet l'expression de la constante d'équilibre K_A conduit à la relation :

$$10^{-\text{pH}}v = K_A(v_{\text{eq}} - v).$$

Cette méthode permet de déterminer à la fois le **volume équivalent** avec précision mais aussi la **constante d'acidité** K_A (d'après la valeur du coefficient directeur de la droite de GRAN).

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume v_0 =10 mL et concentration c_1 =0,1 mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration c = 0,1 mol·L^{-1}) l'évolution observée est présentée à la figure 7.19.

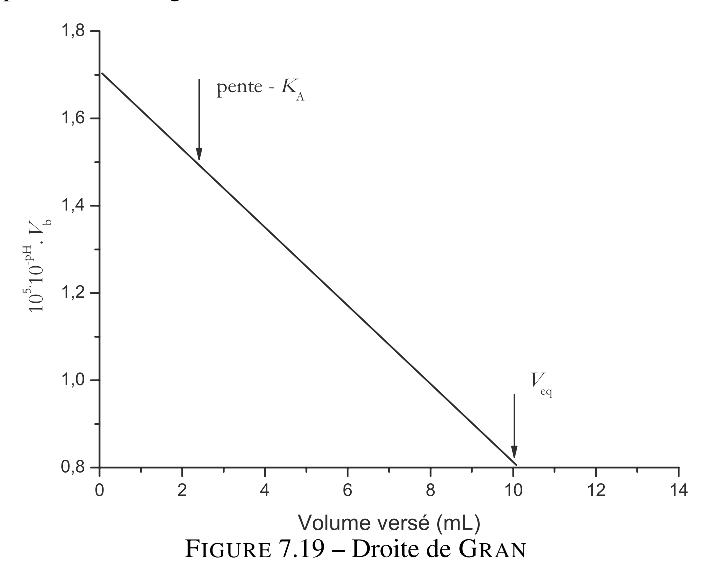


FIGURE 7.19 – Droite de GRAN

Notons que le titrage d'une base faible par un acide fort est traité de façon analogue. La courbe pH $= f(v)$ est alors décroissante (v désigne alors le volume d'acide titrant délivré).

Titrage conductimétrique

Soit le titrage de l'acide éthanoïque par la soude suivi par **conductimétrie**. Pour éviter des erreurs il est souhaitable d'écrire la réaction de titrage sans oublier les contre-ions : ici il s'agit de :

$$CH_3COOH \quad + \quad Na^+HO^- \quad = \quad CH_3COO^-Na^+ \quad + \quad H_2O.$$

Nous réalisons le tableau d'avancement (en quantités de matière) de la réaction de titrage, en distinguant la situation $v < v_{eq}$ et la situation $v > v_{eq}$:

	Na^+	HO^-	+	CH_3COOH	=	H_2O	+	Na^+	CH_3COO^-
EI	cv	cv		c_1v_0		solvant		cv	0
EF($v < v_{eq}$)	cv	0		$c_1v_0 - cv$		solvant		cv	cv
EF($v > v_{eq}$)	cv	$cv - c_1v_0$		0		solvant		cv	c_1v_0

- $v < v_{eq}$: au cours du titrage il apparaît dans le bécher les ions éthanoate CH_3COO^- et les ions sodium Na^+. La conductivité est donnée par :

$$\sigma = (\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{CH_3COO^-})\frac{cv}{v_0 + v}.$$

- $v > v_{eq}$: la soude Na^+HO^- est ajoutée en excès, la conductivité prend la forme :

$$\sigma = \lambda^0_{Na^+} \frac{cv}{v_0+v} + \lambda^0_{CH_3COO^-} \frac{c_1 v_0}{v_0+v} + \lambda^0_{OH^-} \frac{cv - c_1 v_0}{v_0+v}.$$

Si la dilution occasionnée par l'ajout de base est négligeable $\sigma = f(v)$ est constituée de **portions affines**. Dans le cas contraire c'est la **conductivité corrigée** :

$$\boxed{\sigma \frac{v_0+v}{v_0} = f(v)}$$

qui présente des **portions affines**. Ici les deux coefficients directeurs sont positifs (droites croissantes), mais le coefficient directeur correspondant au domaine $v > v_{eq}$ dont la valeur est donnée par :

$$(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-}) \frac{c}{v_0}$$

est supérieur à celui du domaine $v < v_{eq}$ dont la valeur est donnée par :

$$(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{CH_3COO^-}) \frac{c}{v_0}$$

à cause de la forte valeur de la conductivité ionique molaire équivalente limite des ions hydroxyde $\lambda^0_{HO^-}$. Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume $v_0 = 10$ mL et concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 0{,}1$ mol·L^{-1}) l'évolution observée est présentée à la figure 7.20.

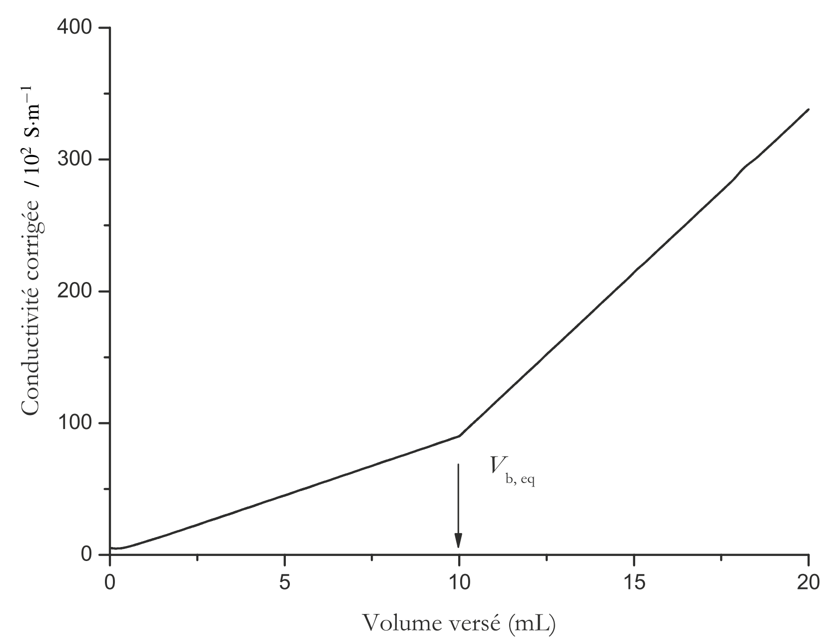


FIGURE 7.20 – Évolution $\sigma = f(v)$

L'**équivalence** est détectée par la **rupture de pente** (expérimentalement les portions affines, loin de l'équivalence, sont prolongées et se croisent pour un volume $v = v_{eq}$).

5.5 Titrage de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)

Titrages successifs/simultanés

Face à un polyacide ou bien un mélange d'acides (ou face à une polybase, un mélange de bases) il est important de savoir si les différentes espèces vont être titrées **successivement** (**un saut de pH par titrage d'espèce**) ou bien **simultanément** (**un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces**). Des courbes simulées permettent de conclure en localisant les phénomènes associés aux différents sauts de pH. Il est toutefois possible d'énoncer un **critère** portant sur les pK_A des couples acido-basiques engagés.
Considérons le diacide $A\text{H}_2$ (de pK_A successifs notés pK_{A1} et pK_{A2}). Au cours de l'ajout de titrant (ions hydroxyde HO^-) les espèces $A\text{H}^-$ et A^{2-} sont susceptibles d'apparaître. Les deux titrages :

$$A\text{H}_2 + \text{HO}^- = A\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$A\text{H}^- + \text{HO}^- = A^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

sont **disjoints** (et **successifs**) si la deuxième réaction n'est pas réalisée à plus de 1 % alors que la première réaction a été réalisée à 99 %. Ces hypothèses sont traduites par les relations :

$$[A\text{H}_2] \approx \frac{1}{100}[A\text{H}^-] \qquad \text{et} \qquad [A^{2-}] < \frac{1}{100}[A\text{H}^-].$$

Le calcul de K_{A1}/K_{A2} conduit alors à :

$$\frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[A\text{H}^-][A\text{H}^-]}{[A\text{H}_2][A^{2-}]} > 10^4.$$

La différence des pK_A *doit être supérieure à 4*. Retenons ce critère : le titrage de deux acidités (ou basicités) est **séparé** à condition de rencontrer une différence entre pK_A supérieure à 4. Dans le cas d'un titrage **successif**, chaque saut de pH est associé au titrage d'une espèce. Dans le cas d'un titrage **simultané** le saut de pH traduit la fin du titrage de **toutes les espèces** présentant des acidités ou des basicités non disjointes (pK_A voisins). Notons que le critère présenté ici peut être assoupli suivant les situations : la détection d'une équivalence dépend aussi de la valeur des concentrations en substances titrées. Des courbes simulant numériquement le titrage et présentant conjointement les évolutions $\text{pH} = f(v)$ et la répartition des différentes espèces acido-basiques au cours du titrage peuvent aider l'interprétation.

Exemple 1 : titrage de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 (concentration $c_1 = 0{,}1\ \text{mol·L}^{-1}$, volume $v_0 = 10$ mL) est titré par la soude (concentration $c = 1\ \text{mol·L}^{-1}$). L'acide H_3PO_4 est un triacide. L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces sont indiquées

(pourcentage en espèce phosphorée) sur la figure 7.21 obtenue par simulation numérique du titrage.

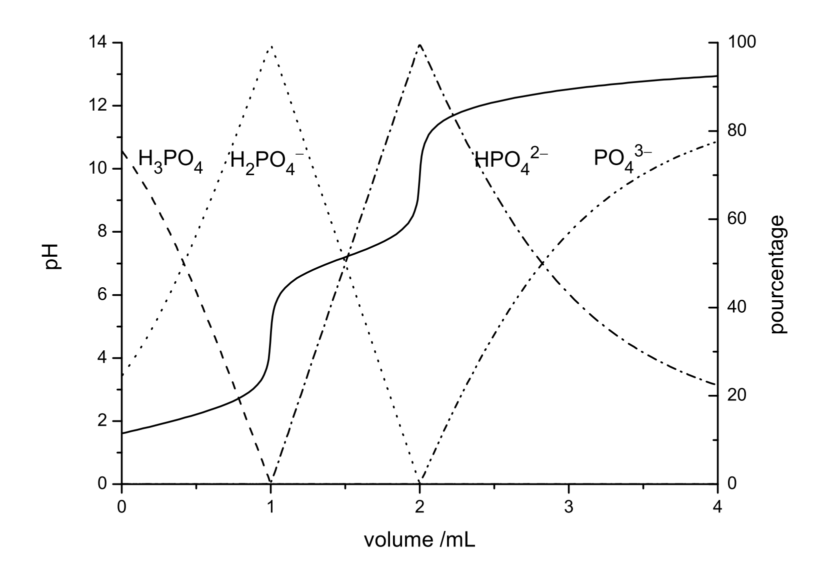


FIGURE 7.21 – Titrage de l'acide phosphorique

La répartition des espèces montre que le titrage des espèces H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$ est **successif.** Le pH initial est égal à 1,55 : les formes H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$ coexistent. Ceci signifie que l'acide phosphorique est partiellement dissocié dans la solution à titrer. Les réactions de titrage envisagées s'écrivent :

$$\begin{array}{llllllll} H_3O^+ & + & HO^- & = & 2\ H_2O & & & K^\circ_{T1} = 10^{14} \\ H_3PO_4 & + & HO^- & = & H_2PO_4^- & + & H_2O & K^\circ_{T2} = 10^{11,9} \\ H_2PO_4^- & + & HO^- & = & HPO_4^{2-} & + & H_2O & K^\circ_{T3} = 10^{6,8} \\ HPO_4^{2-} & + & HO^- & = & PO_4^{3-} & + & H_2O & K^\circ_{T4} = 10^{1,8}. \end{array}$$



Attention cette dernière réaction n'est pas quantitative, elle ne correspond pas à un saut de pH.

L'évolution $pH = f(v)$ présentera deux sauts :

- **un premier saut** (pour un volume $v_{eq1} = 1$ mL) correspond au titrage simultané des ions H_3O^+ (provenant de la dissociation de l'acide phosphorique) et de l'espèce H_3PO_4. La relation à l'**équivalence** s'écrit :

$$(n_{H_3PO_4})_{\text{introduit}} = (n_{OH^-})_{\text{versé}}$$

et donc : $c_1 v_0 = c v_{eq1}$.

- Le **deuxième saut** de pH (pour un volume $v_{eq2} = 2$ mL) est associé au titrage de l'espèce $H_2PO_4^-$, la relation à l'**équivalence** s'écrit :

$$n_{H_2PO_4^-} = (n_{HO^-})_{\text{versé depuis la première équivalence}}$$

et donc : $c_1 v_0 = c(v_{eq2} - v_{eq1})$.

Les espèces acido-basiques rencontrées successivement lors du titrage sont H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} puis PO_4^{3-} de façon partielle.

Il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation à été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide phosphorique. Lorsque les pourcentages en formes H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$ sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$ pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient pH = $pK_A(H_3PO_4/H_2PO_4^-)$. Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de $pK_A(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})$ et de $pK_A(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})$.

Application numérique : $pK_A(H_3PO_4/H_2PO_4^-)$=2,1 ; $pK_A(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})$=7,2 ; $pK_A(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})$=12,4. Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

Exemple 2 : inversion burette/bécher

Envisageons désormais le titrage de la soude par l'acide phosphorique H_3PO_4 situé dans la burette. Il s'agit d'un problème plus complexe. Le milieu est initialement basique, le pH va diminuer au cours du titrage (ajout d'acide). Nous présentons la simulation du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium (volume $v_0 = 10$ mL, concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (concentration $c = 1$ mol·L^{-1}). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées (pourcentage en espèce phosphorée) à la figure 7.22.

La répartition des espèces montre qu'il faut envisager une première réaction de titrage qui formera l'ion phosphate PO_4^{3-}. Il s'agit de :

$$H_3PO_4 \quad + \quad 3\ HO^- \quad = \quad PO_4^{3-} \quad + \quad 3\ H_2O.$$

La solution contient alors des ions PO_4^{3-}, l'ajout de d'acide phosphorique H_3PO_4 est poursuivi. La deuxième réaction de titrage doit former l'espèce HPO_4^{2-}. Il s'agit de :

$$H_3PO_4 \quad + \quad 2\ PO_4^{3-} \quad = \quad 3\ HPO_4^{2-}.$$

La solution contient alors l'espèce HPO_4^{2-} qui pourra réagir avec l'acide H_3PO_4 versé et fournir l'ion $H_2PO_4^-$ selon une troisième réaction de titrage :

$$H_3PO_4 \quad + \quad HPO_4^{2-} \quad = \quad 2\ H_2PO_4^-.$$

Les courbes simulées montrent que les deux premières réactions engendrent un seul et même saut de pH (réactions simultanées).

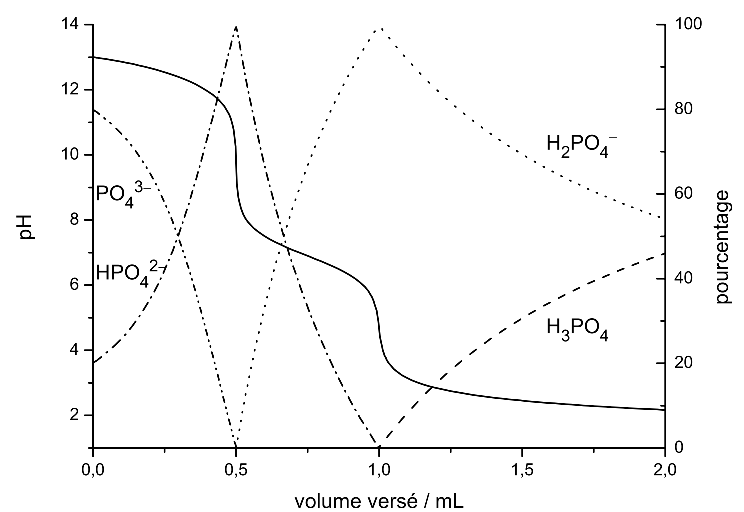


FIGURE 7.22 – Titrage d'une solution d'ions HO^- par l'acide phosphorique H_3PO_4

Exemple 3 : titrage d'une solution d'acide tartrique

Nous présentons la simulation du titrage d'une solution d'acide tartrique noté H_2T (volume $v_0 = 10$ mL, concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration $c = 1$ mol·L^{-1}). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées à la figure 7.23 (pourcentage en espèce issue de l'acide tartrique).

Il s'agit d'un exemple de titrage simultané de deux acidités. Les réactions de titrage sont :

$$H_2T \quad + \quad HO^- \quad = \quad HT^- \quad + \quad H_2O$$

$$HT^- \quad + \quad HO^- \quad = \quad T^{2-} \quad + \quad H_2O$$

et un saut de pH est rencontré à la fin de l'ensemble des phénomènes acido-basiques. La relation à l'équivalence (repérée par le saut de pH) s'écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{\text{eq}}.$$

Là encore, il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation à été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide tartrique. Lorsque les pourcentages en forme H_2T et en forme HT^- sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces H_2T et HT^- pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient pH = $pK_A(H_2T/HT^-)$. Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution

la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de $pK_A(HT^-/T^{2-})$.
Application numérique : $pK_A(H_2T/HT^-) = 3{,}0$; $pK_A(HT^-/T^{2-}) = 4{,}5$. Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

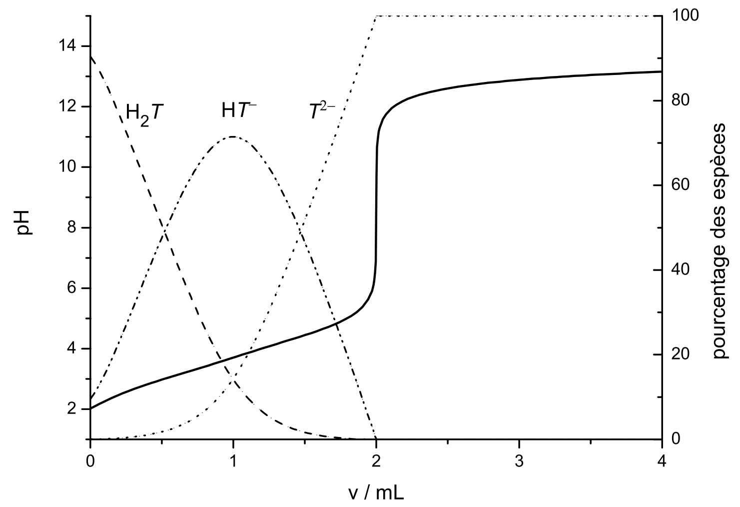


FIGURE 7.23 – Titrage d'une solution d'acide tartrique

Exemple 4 : titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique

Nous présentons la simulation du titrage d'une solution mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique (volume $v_0 = 10$ mL, concentration $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1} en acide sulfurique et en acide acétique) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration $c = 1$ mol·L^{-1}). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées (pourcentage en espèce issue de l'acide sulfurique ou pourcentage en espèce issue de l'acide acétique) à la figure 7.24 page 423. L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide présentant une première acidité forte et une deuxième acidité faible. L'acide acétique CH_3COOH est un monoacide faible. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$\begin{array}{ccccccc} H^+ & + & HO^- & = & H_2O & & \\ HSO_4^- & + & HO^- & = & SO_4^{2-} & + & H_2O \\ CH_3COOH & + & HO^- & = & CH_3COO^- & + & H_2O \end{array}$$

Il s'agit d'un exemple de titrage simultané de deux premières acidités, avec un titrage successif de la troisième acidité (celle de l'acide acétique). La relation à la première équivalence (repérée par le premier saut de pH) s'écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{eq1}.$$

La relation à la deuxième équivalence (repérée par le deuxième saut de pH) s'écrit :

$$c_1v_0 = c(v_{eq2} - v_{eq1}).$$

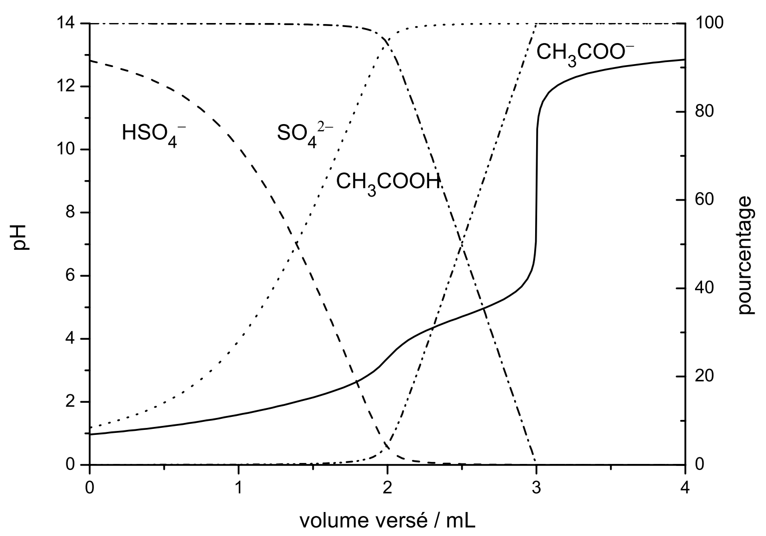


FIGURE 7.24 – Titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique

Là encore, il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation à été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide sulfurique et de l'acide acétique. Lorsque les pourcentages en forme HSO_4^- et en forme SO_4^{2-} sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces HSO_4^- et SO_4^{2-}pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient pH = $pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-})$. Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$.
Application numérique :
$pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2,0$; $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.
Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

6 Détermination d'une constante d'acidité

À température fixée plusieurs méthodes permettent de déterminer des constantes d'acidité.

6.1 Résultat conductimétrique, titrages

Il est souvent possible de déterminer une **constante d'acidité** ou de **basicité** par mesure conductimétrique. Considérons un acide faible AH dans l'eau, introduit à la concentration initiale c_1. L'équilibre :

$$A\text{H} \quad + \quad \text{H}_2\text{O} \quad = \quad A^- \quad + \quad \text{H}_3\text{O}^+$$

s'établit. Le bilan de matière montre qu'alors :

$$[A\text{H}] = c_1 - x \qquad \text{et} \qquad [A^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

en appelant x l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre. En négligeant les ions naturellement apportés par l'autoprotolyse de l'eau (oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-), la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = x\lambda^0_{H_3O^+} + x\lambda^0_{A^-}.$$

Ainsi :

$$x = \frac{\sigma}{\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{A^-}}$$

peut être déterminé (en utilisant les valeurs numériques de $\lambda^0_{H_3O^+}$ et $\lambda^0_{A^-}$) ainsi que :

$$K_A = \frac{x^2}{c_1 - x}.$$

Un titrage d'acide faible par une base forte peut aussi être utilisé. Il conduit, pourvu que l'acide ne soit pas trop fort, à la relation : $\text{pH} = \text{p}K_A$ à la demi-équivalence. Par ailleurs la droite de GRAN correspondante :

$$10^{-\text{pH}}v = g(v)$$

conduit à une droite de pente $-K_A$ (pour $v < v_{\text{eq}}$).

6.2 Méthode spectrophotométrique

La méthode est appliquée à une substance intervenant dans un couple acido-basique AH/A^- avec AH et A^- possédant des **spectres d'absorption différents**. Plusieurs solutions contenant la substance étudiée sont préparées à des pH différents (la concentration totale c en substance étudiée est la même à chaque fois). Pour chaque solution le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ est tracé, A désignant l'absorbance des solutions. Le résultat obtenu est reproduit à la figure 7.25.

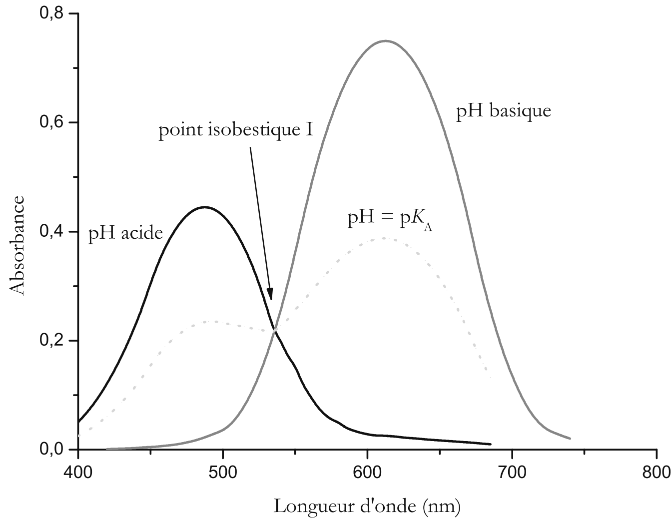


FIGURE 7.25 – Spectres d'absorption

On appelle **point isobestique** un point du spectre d'absorption où les coefficients d'absorption ε_{AH} et ε_{A^-} des formes AH et A^- sont égaux. Toutes les courbes se croisent au **point isobestique** car l'absorbance ne dépend pas du pH pour cette longueur d'onde. Plaçons nous à une longueur d'onde λ_1. À pH très acide seul l'acide AH est présent :

$$A_1 = \varepsilon_{\text{AH}} \ell c.$$

À pH très basique seule la forme basique A^- est présente :

$$A_2 = \varepsilon_{A^-} \ell c.$$

Pour la même longueur d'onde mais pour un pH intermédiaire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

et l'absorbance mesurée A s'exprime par :

$$A = \varepsilon_{\text{AH}} \ell [\text{AH}] + \varepsilon_{A^-} \ell [A^-]$$

avec $c = [\text{AH}] + [A^-]$. Ces relations conduisent à l'expression :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{A_1 - A}{A - A_2}\right).$$

Il suffit alors de tracer, pour la longueur d'onde λ_1, l'évolution :

$$\log\left(\frac{A_1 - A}{A - A_2}\right) = f(\text{pH}).$$

Il s'agit d'une droite d'ordonnée à l'origine égale à $-\,\text{p}K_A$.

7 Suivi pHmétrique et conductimétrique d'un titrage

7.1 Expérience réalisée, données

Description de l'expérience

Le but de cette expérience est de doser une solution aqueuse de propanone en utilisant une réaction acido-basique suivie par pH-métrie et conductimétrie. Signalons que la propanone ne possède pas de propriétés acido-basiques notables en solution aqueuse et qu'il est nécessaire de la faire réagir au préalable avec le chlorure d'hydroxylammonium $NH_3OH^+\ Cl^-$ pour conduire à une oxime et à des ions oxonium selon l'équation-bilan :

$$\text{>=O} \quad + \quad NH_3OH^+ \quad = \quad \text{>=N–OH} \quad + \quad H_3O^+$$

Le chlorure d'hydroxylammonium (NH_3OH^+) est un acide faible engagé dans le couple NH_3OH^+/NH_2OH, le pK_A correspondant est voisin de 6 à $T = 298$ K.
L'oxime de la propanone, appelé acétoxime, est l'acide d'un couple acido-basique de pK_A égal à 12,4 à $T = 298$ K (cette acidité sera donc ignorée). Après avoir étalonné le pHmètre avec deux solutions tampons, un volume $v_0 = 20{,}0$ mL (délivré par une pipette de classe A délivrant le volume $v_0 = 20{,}0$ mL) de solution aqueuse d'acétone (concentration inconnue c_0) est prélevé puis placé dans un bécher. Nous ajoutons alors un volume $v_0 = 20{,}0$ mL d'eau (délivré par la même pipette jaugée) et une masse précise m =0,350 g de chlorure d'hydoxylammonium (masse molaire $M = 69{,}5$ g·mol^{-1}) pesé avec une balance de précision (incertitude négligeable, de l'ordre de 0,1 mg). La concentration en chlorure d'hydroxylammonium dans le milieu est notée $a = \dfrac{m}{M(v_0+v_0)}$).
Le contenu du bécher est agité tandis qu'une électrode de verre permet une mesure du pH de la solution. Une cellule conductimétrique permet de mesurer la conductance G de la solution présente dans la cellule de mesure et donc d'estimer la conductivité σ de la solution après étalonnage du conductimètre. Un titrage est réalisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (de concentration c elle-même inconnue). La seule information fournie suppose que le chlorure d'hydroxylammonium a été introduit en excès par rapport à la solution aqueuse d'acétone. Le pH et la conductivité sont tracés en fonction du volume de titrant (soude) ajouté. Le but de cette expérience est d'interpréter les courbes expérimentales obtenues afin d'en déduire la concentration de la solution d'acétone (c_0) mais aussi la concentration c de la soude (réactif titrant). La courbe pH-métrique permettra en outre une estimation expérimentale du pK_A correspondant au couple NH_3OH^+/NH_2OH.

Évaluation des incertitudes de mesure

L'incertitude Δv_{eq} sur la mesure d'un volume équivalent a déjà été décrite dans le cadre d'une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (matériel utilisé de façon similaire dans cette expérience) : $\Delta v_{eq} = 0{,}2$ mL. L'incertitude sur la valeur du volume total $2v_0$ est calculée par :

$$\Delta(v_0+v_0) = \sqrt{(\Delta v_0)^2 + (\Delta v_0)^2}$$

en prenant $\Delta v_0 = 0{,}04$ mL. Il vient $\Delta(v_0+v_0) = 0{,}06$ mL. L'incertitude Δa sur la valeur de a est calculée par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(2v_0)}{2v_0}\right)^2}.$$

Il vient ainsi $\Delta a = 2.10^{-4}$ mol·L^{-1}.

7.2 Résultats expérimentaux

L'évolution du pH et la conductivité σ avec le volume v de titrant ajouté sont indiquées aux figures 7.26 et 7.27. Ces évolutions témoignent de deux volumes équivalents (notés v_{eq1} et v_{eq2}).

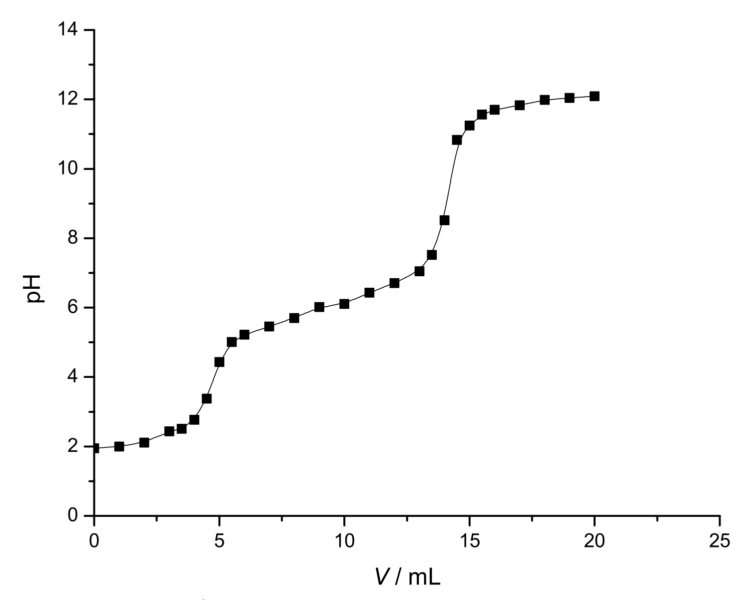


FIGURE 7.26 – Évolutions du pH en fonction du volume de titrant

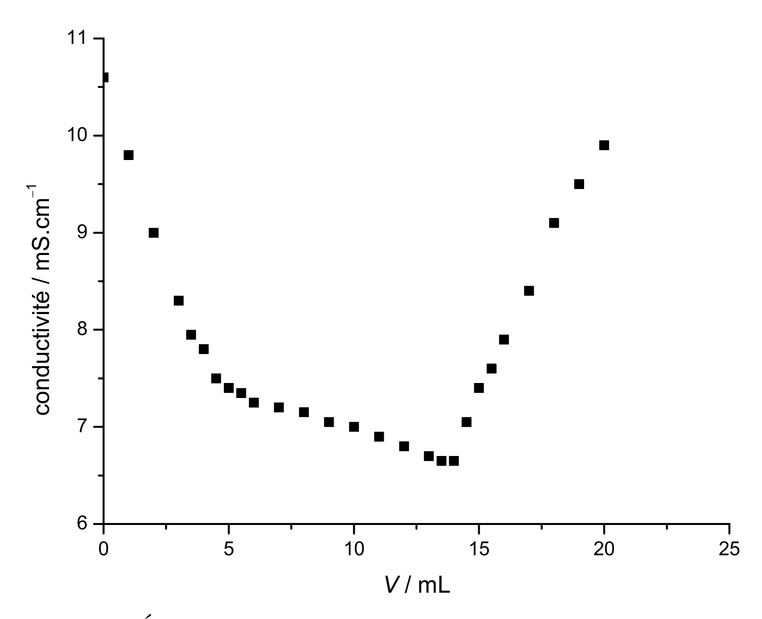


FIGURE 7.27 – Évolutions de la conductivité en fonction du volume de titrant

Nous mesurons les volumes équivalents $v_{\text{eq1}} = 4,7 \pm 0{,}2$ mL et $v_{\text{eq2}} = 14,1 \pm 0{,}2$ mL (l'incertitude sur la mesure du volume équivalent a déjà été exposée).

7.3 Interprétation

La grandeur c_0 désigne la concentration initiale en acétone dans l'échantillon prélevé. Après dilution, la bécher contient initialement de l'acétone à la concentration $c_0/2$. Lors de l'ajout du chlorure d'hydroxylammonium (concentration dans le milieu $a = \dfrac{m}{2Mv_0}$) a lieu la réaction totale de formation de l'oxime. Réalisons un bilan sur cette réaction afin de connaître la nature exacte de la solution titrée par la solution d'hydroxyde de sodium :

	$CH_3-CO-CH_3$	+	NH_3OH^+	=	$(CH_3)_2C{=}NOH$	+	H_3O^+
EI	$\dfrac{c_0}{2}$		a		0		0
EF	0		$a-\dfrac{c_0}{2}$		$\dfrac{c_0}{2}$		$\dfrac{c_0}{2}$

La solution titrée est d'un point de vue acido-basique un mélange d'acide fort H_3O^+ (concentration $c_0/2$) et d'acide faible NH_3OH^+ (concentration $a - c_0/2$). Les réactions successives de titrage s'écrivent :

$$H_3O^+ \quad + \quad HO^-Na^+ \quad = \quad 2\,H_2O \quad + \quad Na^+$$

de constante d'équilibre $K^\circ_{T,1} = 10^{14}$ et :

$$NH_3OH^+ \quad + \quad HO^-Na^+ \quad = \quad NH_2OH \quad + \quad H_2O \quad + \quad Na^+$$

de constante d'équilibre voisine de $K^\circ_{T,2} = 10^8$. À la première équivalence ($v = v_{\text{eq1}}$) nous avons :

$$cv_{\text{eq1}} = \frac{c_0}{2}2v_0 = c_0v_0$$

et à la deuxième équivalence ($v = v_{\text{eq2}}$) :

$$c(v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}) = \left(a - \frac{c_0}{2}\right)2v_0 = 2av_0 - c_0v_0.$$

Il vient :

$$\frac{v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}} = \frac{2a}{c_0} - 1$$

et donc :

$$c_0 = \frac{2av_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq2}}}.$$

Applications numériques : nous calculons $c_0 \approx 0{,}084$ mol·L^{-1}. L'incertitude Δc_0 sur la valeur de cette concentration est évaluée par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq2}}}{v_{\text{eq2}}}\right)^2}$$

qui permet de calculer $\Delta c_0 = 4.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Nous annonçons donc le résultat :

$$c_0 = (8{,}4 \pm 0{,}4).10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

Nous calculons ensuite :

$$c = \frac{c_0 v_0}{v_{\text{eq1}}}$$

qui permet d'estimer $c \approx 0{,}357\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'incertitude Δc sur la valeur de cette concentration est évaluée par :

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_0}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}}\right)^2}$$

qui permet de calculer $\Delta c = 0{,}03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nous annonçons donc le résultat :

$$c = 0,36 \pm 0{,}03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La valeur du pH à la deuxième demi-équivalence ($v = 9{,}4$ mL) permet une estimation graphique du pK_A relatif au couple NH_3OH^+/NH_2OH. À la température de réalisation de l'expérience (20 °C) nous lisons p$K_A \approx 6,1$. La forme de la courbe conductimétrique peut facilement être interprétée qualitativement :

- pour un volume de titrant v compris entre 0 et v_{eq1}, l'ion oxonium H_3O^+ (très conducteur) est remplacé dans la solution par l'ion sodium Na^+ (moins conducteur) : la conductivité décroît ;
- pour un volume de titrant v compris entre v_{eq1} et v_{eq2}, l'ion NH_3OH^+ est remplacé dans la solution par l'ion sodium Na^+ : la conductivité évolue de façon moins notable (elle diminue car la conductivité ionique molaire de l'ion NH_3OH^+ est plus importante que la conductivité ionique molaire de l'ion sodium Na^+) ;
- pour un volume de titrant v supérieur à v_{eq2}, les ions Na^+ et HO^- sont ajoutés en excès : la conductivité augmente fortement.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définitions d'un acide ou d'un base.
- Cas des acides forts ou faibles, cas des bases fortes ou faibles.
- Exemples d'acides ou de bases courants au laboratoire.
- Couple acido-basique, ampholyte.
- Produit ionique de l'eau.
- Constante d'acidité d'un couple acido-basique.
- Constante de basicité d'un couple acido-basique.
- Effet nivelant du solvant.
- Réaction prépondérante : réaction prépondérante quantitative ou équilibre de contrôle.
- Notion de solution équivalente.
- Loi de dilution d'OSTWALD.
- Principe d'un titrage : direct ou indirect, réaction de titrage.
- Équivalence d'un titrage.
- Incertitude portant sur le volume délivré par une burette graduée et par une fiole (ou pipette) jaugée. Propagation des incertitudes.
- Mesure du pH d'une solution (dispositif expérimental).
- Mesure de la conductivité σ d'une solution (dispositif expérimental).
- Caractéristiques de la courbe $\text{pH} = f(v)$ avec v volume de titrant ajouté, dans le cas de titrages simples : titrage d'un acide fort (resp. une base forte) par une base forte (resp.un acide fort) et titrage d'un acide faible (resp. une base faible) par une base forte (resp. un acide fort).
- Caractéristiques de la courbe $\sigma = f(v)$ avec v volume de titrant ajouté, dans le cas de titrages simples : titrage d'un acide fort (resp. une base forte) par une base forte (resp.un acide fort) et titrage d'un acide faible (resp. une base faible) par une base forte (resp. un acide fort).
- Utilisation de la conductivité corrigée du facteur de dilution.
- Utilisation d'indicateurs colorés.

SAVOIRS-FAIRE

- Écrire l'expression d'une constante d'acidité K_A ou de basicité K_B en fonction de concentrations à l'équilibre chimique.
- Calculer la valeur de K_A ou de K_B pour un couple acido-basique donné à partir de la valeur de pK_A.
- Classer des couples acido-basiques sur une échelle de pK_A (échelle d'acidité) pour identifier l'acide le plus fort ou la base la plus forte qui a été introduite dans le milieu.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces AH et A^- en fonction du pH. Généraliser ce type de tracé aux cas des polyacides et des polybases.
- Prévoir rapidement l'existence d'une réaction acido-basique favorable, à partir d'une échelle d'acidité ou par superposition de diagrammes de prédominance.

- Calculer la constante d'équilibre K° d'une réaction acido-basique à partir de grandeurs données (constantes d'acidité pour les couples intervenant dans la réaction étudiée).
- Appliquer la méthode de la RP : considérer une succession de réactions prépondérantes qui conduisent de l'état initial du système à l'état final d'équilibre.
- Déterminer l'état final d'équilibre de systèmes simples : introduction initiale d'un acide faible dans l'eau, introduction initiale d'une base faible dans l'eau, introduction initiale d'un mélange acide/base conjuguée, introduction initiale d'un ampholyte ou introduction initiale d'un mélange acide/base non conjuguée.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.
- Estimer l'incertitude portant sur une concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Exprimer le pH d'une solution titrée au cours du titrage (cas simple).
- Exprimer la conductivité d'une solution titrée au cours du titrage (cas simple).
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages.
- Dans le cas du titrage de polyacides, de polybases ou de mélanges, savoir exploiter des graphes ou des courbes expérimentales pour interpréter le titrage et identifier si le titrage des différentes acidités (ou basicité) a été simultané ou successif. Savoir écrire les relations aux équivalences à partir de l'interprétation d'un titrage.

MOTS-CLÉS

- acide fort/faible
- base forte/faible
- couple acido-basique
- ampholyte
- constante d'acidité/de basicité
- échelle d'acidité
- diagramme de prédominance
- réaction prépondérante
- solution équivalente
- titrage direct/indirect
- réaction de titrage
- relation à l'équivalence
- suivi pHmétrique
- suivi conductimétrique
- indicateurs colorés
- titrage simultané
- titrage simultané.

Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin

Le pH du corps humain est une grandeur régulée de façon extrêmement précise. La concentration en ions H^+ est normalement de 40 $\text{nanomol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le liquide extracellulaire et de 100 $\text{nanomol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le liquide intracellulaire. On admet que la vie humaine n'est compatible qu'avec un pH sanguin compris entre 7,0 et 7,8. Malgré un apport journalier d'ions H^+ important, l'organisme parvient à réguler la concentration

en ions H^+ d'une façon qui force l'admiration : l'apport journalier d'ions H^+ avoisine $1\ \mathrm{mmol{\cdot}L^{-1}}$/jour, soit une quantité de 70 millions de nanomoles par jour pour un homme de 70 kg ! Cet apport extérieur est issu de l'alimentation (acides organiques, protéines alimentaires métabolisées...) ou provoqué à l'occasion d'un effort (acide lactique). Comment notre corps peut-il conserver le sang à une valeur de pH stable malgré l'apport d'ions H^+ ?

L'élimination des ions H^+ excédentaires est assurée par les systèmes rénaux, mais ce processus se révèle lent et nécessite l'intervention rapide de systèmes tampons efficaces, particulièrement sollicités à l'occasion d'une ingestion accidentelle de substance acide. Le sang possède essentiellement trois types de systèmes tampons :

- le couple H_2CO_3/HCO_3^- (qui agit pour 55 % du pouvoir tampon global) ;
- le couple $HbHO_2/HbO_2^-$ (hémoglobine) (qui agit pour 40 % du pouvoir tampon global) ;
- le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ issu des phosphates inorganiques (qui agit pour 5 % du pouvoir tampon global).

L'hémoglobine est un édifice engageant un centre métallique de type Fe^{2+} ayant fixé une molécule de dioxygène et relié à des molécules organiques *via* des atomes d'azote.

Parmi les systèmes tampons engagés, le couple H_2CO_3/HCO_3^- se révèle être le plus actif et le plus rapide. Les systèmes utilisant les couples $HbHO_2/HbO_2^-$ ou $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ne deviennent efficaces que trois à quatre heures après une modification de pH. La valeur du pH est liée au pK_A du couple et aux concentrations en solution selon la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}\right).$$

La valeur normale du rapport :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

est fixée aux alentours de 20. Notons que $[H_2CO_3]$ désigne la concentration en acide carbonique, qui est la forme dissoute du dioxyde de carbone CO_2 en solution. Il apparaît clairement que la teneur du sang en dioxyde de carbone tient une place cruciale dans le processus de régulation du pH. En réalité, le sang contient en permanence une teneur élevée en dioxyde de carbone, ayant pour objet la régulation du pH sanguin. L'évacuation du dioxyde de carbone par les poumons utilisant un transport préalable par le sang ne concerne que 10 % du dioxyde de carbone présent dans le sang. La respiration est un élément primordial du contrôle de pH sanguin. Elle permet en effet de réguler la valeur de la concentration $[H_2CO_3]$ dans le sang. Une forte respiration permet d'évacuer une grande partie du dioxyde de carbone et de diminuer, au besoin, la valeur de la concentration $[H_2CO_3]$. Une respiration plus mesurée permet de voir augmenter la concentration $[H_2CO_3]$.

La teneur en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est contrôlée par le rein.

Quand la concentration $[HCO_3^-]$ augmente de façon trop importante (> 28 mmol·L^{-1}), l'ion HCO_3^- est éliminé par l'urine.
Si au contraire la concentration $[HCO_3^-]$ diminue, le rein est capable de fournir de nouveaux ions HCO_3^-. Le processus engage une partie du dioxyde de carbone qui se combine à l'eau pour former des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sous l'effet d'une enzyme, l'*anhydrase carbonique*, constituée d'un centre métallique de type Zn^{2+} lié à trois protéines et à une (ou deux) molécules d'eau.

À cause du mode de régulation du pH sanguin par la respiration, une faible respiration (hypoventilation) peut conduire à une forte concentration en acide H_2CO_3 et donc à une diminution dangereuse du pH sanguin. On parle alors d'*acidose respiratoire*, rencontrée lors de plongée en apnée ou lors de séjour à haute altitude. Au contraire, une forte respiration (hyperventilation) peut conduire à une trop faible concentration en acide H_2CO_3 et donc à une augmentation dangereuse du pH sanguin. Il s'agit alors d'une *alcalose respiratoire*.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 387 Tracé d'un diagramme de prédominance
Page 388 Calcul d'une constante d'équilibre
Page 395 Équilibre d'une solution d'acide éthanoïque
Page 396 État d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium
Page 398 État d'équilibre d'un ampholyte

TESTEZ-VOUS

1. L'introduction dans l'eau de l'espèce AH conduit à un équilibre entre les formes AH, A^-, H_2O et H_3O^+. AH est :

A ❑ un acide fort

B ❑ un ampholyte

C ❑ un acide faible

2. L'espèce AH conduit dans l'eau à une solution dans laquelle seules les formes A^-, H_2O et H_3O^+ sont détectables. AH est :

A ❑ un acide fort

B ❑ un ampholyte

C ❑ un acide faible

3. La relation liant pH, $pK_A(AH/A^-)$ et les concentrations à l'équilibre s'écrit pour un couple AH/A^- :

A ❑ $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{AH}/A^-) + \log(\frac{[\text{AH}]}{[A^-]})$

B ❑ $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{AH}/A^-) + \log(\frac{[A^-]}{[\text{AH}]})$

C ❑ $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{AH}/A^-) + \log(\frac{[A^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]})$

4. On introduit dans l'eau les espèces HCO_2^- ($\text{p}K_A = 3,8$) et $CH_3CO_2^-$ ($\text{p}K_A = 4,8$) en concentrations comparables. La base la plus forte introduite est :

A ❑ HCO_2^-

B ❑ $CH_3CO_2^-$

C ❑ H_2O

5. On introduit dans l'eau les espèces HCO_2H ($\text{p}K_A = 3,8$) et CH_3CO_2H ($\text{p}K_A = 4,8$) en concentrations comparables. L'acide le plus fort introduit est :

A ❑ HCO_2H

B ❑ CH_3CO_2H

C ❑ H_2O

6. À l'occasion du titrage d'une solution de volume v_0 contenant le mélange d'acides faibles A_1H (concentration initiale c_1) et A_2H (concentration initiale c_1), on observe un titrage simultané (un saut de pH). Le titrant est une solution de soude de concentration c, le volume équivalent est noté v_{eq}. La relation à l'équivalence s'écrit :

A ❑ $cv_{eq} = 2c_1v_0$

B ❑ $cv_{eq} = \frac{c_1v_0}{2}$

C ❑ $cv_{eq} = c_1v_0$

TESTEZ-VOUS

7. Lors d'un titrage suivi par pHmétrie, un saut de pH est obligatoirement associé à une réaction de titrage totale, rapide et unique.

A ❑ vrai

B ❑ faux, il peut arriver qu'un seul saut de pH soit associé à plusieurs réactions

8. À l'occasion du titrage d'un acide fort par une base forte suivi par pHmétrie, la courbe donnant l'évolution du pH de la solution titrée en fonction du volume de titrant délivré présente un point d'inflexion :

A ❑ à la demi-équivalence et à l'équivalence du titrage

B ❑ à l'équivalence du titrage

C ❑ à l'équivalence du titrage et à la double équivalence du titrage

9. À l'occasion du titrage d'un acide faible par une base forte suivi par pHmétrie, la courbe donnant l'évolution du pH de la solution titrée en fonction du volume de titrant délivré présente un point d'inflexion :

A ❑ à l'équivalence du titrage et à la double équivalence du titrage

B ❑ à l'équivalence du titrage

C ❑ à la demi-équivalence et à l'équivalence du titrage

7.1 Indicateur coloré (★)

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré intervenant dans un couple de pK_A égal à 5,2, de couleur rouge en milieu acide et jaune en milieu basique.

Pour quel type de titrage acido-basique est-il adapté ?

7.2 Dissociation d'un acide faible (★)

L'acide formique de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_A égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.

2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1}$ mol·L^{-1}.

3. Quelle est la valeur du pH lue sur un pHmètre trempé dans la solution précédente ?

7.3 État d'équilibre d'une base faible (★)

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, elle est introduite en solution aqueuse sous forme de phosphate de sodium de concentration initiale $c_0 = 10^{-1}$ mol·L^{-1}.

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

On indique que l'ion phosphate intervient dans le couple acide-base HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}, de pK_A égal à 12,3.

Donnée : $pK_e = 14,0$.

7.4 État d'équilibre d'un ampholyte (★)

La glycine est un acide aminé de formule $H_3N^+{-}CH_2{-}COO^-$, noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $pK_{A1} = 2,3$ et AH/A^- de $pK_{A2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.

2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1}.

7.5 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante (★)

Dans un litre d'eau à 298 K, on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa, noté de manière abrégée AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.
Données à 298 K : $pK_{A1} = pK_A(H_2S/HS^-) = 7,0$;
$pK_{A2} = pK_A(HS^-/S^{2-}) = 13,0$; $pK_{A3} = pK_A(AcOH/AcO^-) = 4,8$.

7.6 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante (★)

On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium $NaNO_2$, toutes les deux à la concentration de $c_0 =$ 0,10 mol·L^{-1}. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.
Données à 298 K : $pK_A(AcOH/AcO^-) = 4,8$; $pK_A(HNO_2/NO_2^-) = 3,2$.

7.7 Vitamine C (★★)

La vitamine C, dont le nom est acide ascorbique, est un diacide noté $AscH_2$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.

2. On dissout dans l'eau un comprimé contenant 500 mg d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume $V = 200$ mL. Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue.

3. La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisée en mélangeant l'acide ascorbique $AscH_2$ et de l'ascorbate de sodium AscHNa. Un comprimé de vitamine C tamponnée de masse m en principe actif (c'est-à-dire en acide ascorbique, sous ses deux formes : diacide et monoacide) est dissous dans $V' = 100$ mL d'eau distillée. La solution obtenue à un pH égal à 4,4. Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet. On prendra $m = 500$ mg pour les *applications numériques*.

Données à 298 K : $pK_{A1}(AscH_2/AscH^-) = 4,2$; $pK_{A2}(AscH^-/Asc^{2-}) = 11,6$.
Masses molaires a) de l'acide ascorbique : $M(AscH_2) = 176$ g·mol^{-1} ; b) de l'ascorbate de sodium : $M(AscHNa) = 198$ g·mol^{-1}.

7.8 Titrage du dioxyde de soufre (CCP) (★)

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont : SO_2(aq), HSO_3^-(aq) et SO_3^{2-}(aq). La température est fixée à 298 K. On étudie le dosage de $V_0 = 10{,}0$ mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2}, par une solution aqueuse de soude, NaOH, de concentration $c = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. On note

V_{NaOH} le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée, elle présente deux sauts de pH, l'un pour $V_{NaOH} = 10{,}0$ mL et l'autre pour $V_{NaOH} = 20{,}0$ mL.

1. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leur constante thermodynamique d'équilibre.

2. Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2}.

Données à 298 K : $pK_{A1}(SO_2(aq)/HSO_3^-) = 1,8$; $pK_{A2}(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$; $pK_e = 14,0$.

7.9 Titrage suivi par conductimétrie (★★)

Nous étudions ici le titrage conductimétrique de $v_0 = 20{,}0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1} par une solution d'ammoniaque de concentration $c_B = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1} (v désigne le volume de titrant versé en mL).

1. Donner sans calcul mais en justifiant les affirmations, l'allure de la courbe expérimentale $y = \sigma \dfrac{v_0 + v}{v_0} = f(v)$, σ étant la conductivité de la solution.

2. Déterminer par le calcul l'équation de cette courbe en effectuant les approximations utiles. Justifier par le calcul la détermination expérimentale du point équivalent.

Données à 298 K :
Constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 : $K_A = 10^{-9,2}$. Conductivités ioniques molaires limites λ_i^0 (mS·m^2·mol^{-1}) : 34,98 (H_3O^+) ; 7,34 (NH_4^+) ; 19,92 (HO^-) ; 7,63 (Cl^-).

APPROFONDIR

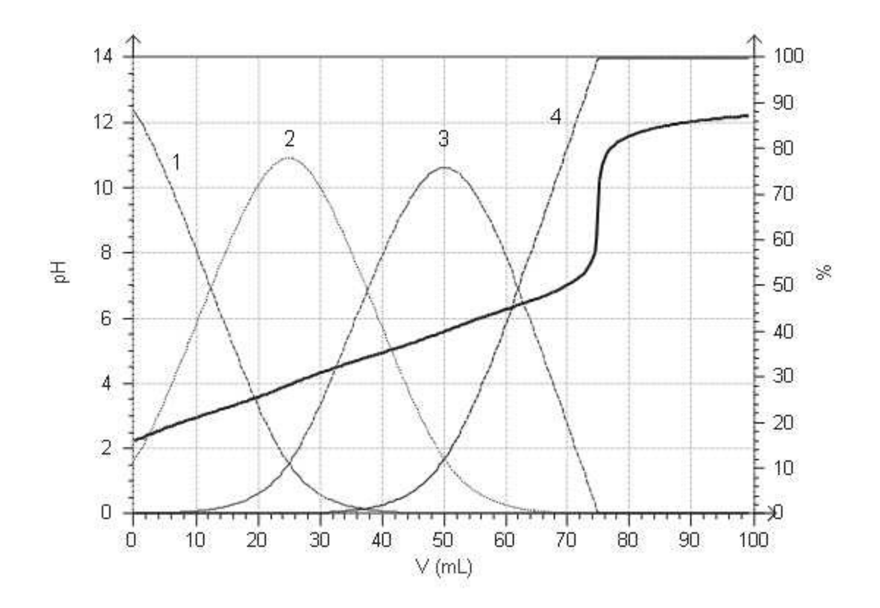
7.10 Titrage de l'acide citrique (CCP) (★)

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H_3A. Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : à l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50,0 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire.

1. À quoi sert le dégazage ?

2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?

3. La simulation du dosage de 50,0 mL d'acide citrique H_3A par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A, H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.
Concentration de l'acide citrique : $c_{H_3A} = 5{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1}.



Identifier les courbes 1 à 4.

4. Déterminer graphiquement les pK_A des différents couples.

5. Donner la (les) réaction(s) de dosage.

6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

7. Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent v_e =12,0 mL. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

7.11 Analyse d'un oleum (★★)

Le trioxyde de soufre se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré H_2SO_4, en formant des oleums qui sont des mélanges $(SO_3)_x(H_2SO_4)_y$. Afin de déterminer la composition molaire d'un oleum $(SO_3)_x(H_2SO_4)_y$, on en prélève une masse $m = 1{,}00$ g que l'on dissout dans un litre d'eau. On réalise ainsi une solution d'acide sulfurique de concentration c, puisque lors de la dissolution, le trioxyde de soufre SO_3 est hydraté en acide sulfurique :

$$SO_3 \quad + \quad H_2O \qquad = \qquad H_2SO_4.$$

On titre 100,0 mL de cette solution par de la soude de concentration c_0 =1,00.10^{-1} mol·L^{-1}. On suit l'évolution du pH en fonction du volume v de soude versé. On obtient la courbe représentée ci-après.

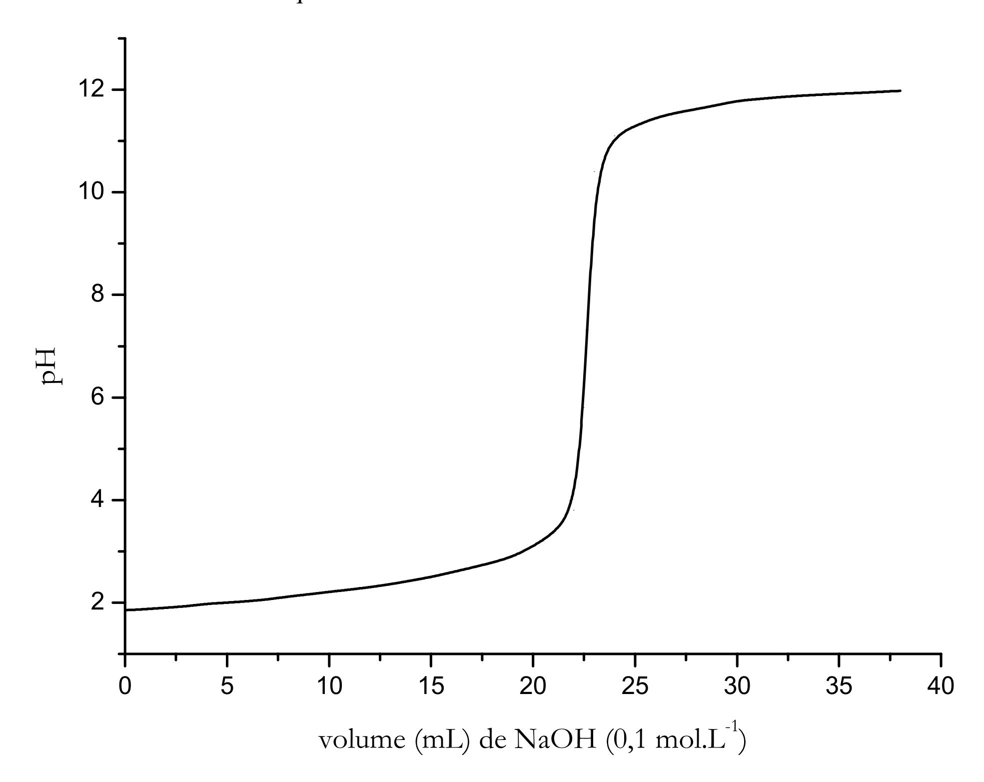
1. Déterminer le volume v_e de soude versée à l'équivalence. Quelle est l'espèce soufrée majoritaire en solution pour $v = v_e$?

2. Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?

3. Écrire la (les) réaction(s) chimique(s) associée(s) au titrage pour $0 < v < v_e$.

4. Calculer la concentration c' de la solution d'acide sulfurique.

5. En déduire les quantités de matière de trioxyde de soufre SO_3 et d'acide sulfurique H_2SO_4 présentes dans la masse m d'oleum analysée. Calculer les pourcentages molaires de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique dans cet oleum.



Données à 298 K :
Masses atomiques molaires (g·mol^{-1}) : 1,0 (H) ; 16,0 (O) ; 32,0 (S).
Acide sulfurique : première acidité forte et pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) $= 2,1$.

7.12 Titrage de l'éthylènediamine (Agro-Véto) (★)

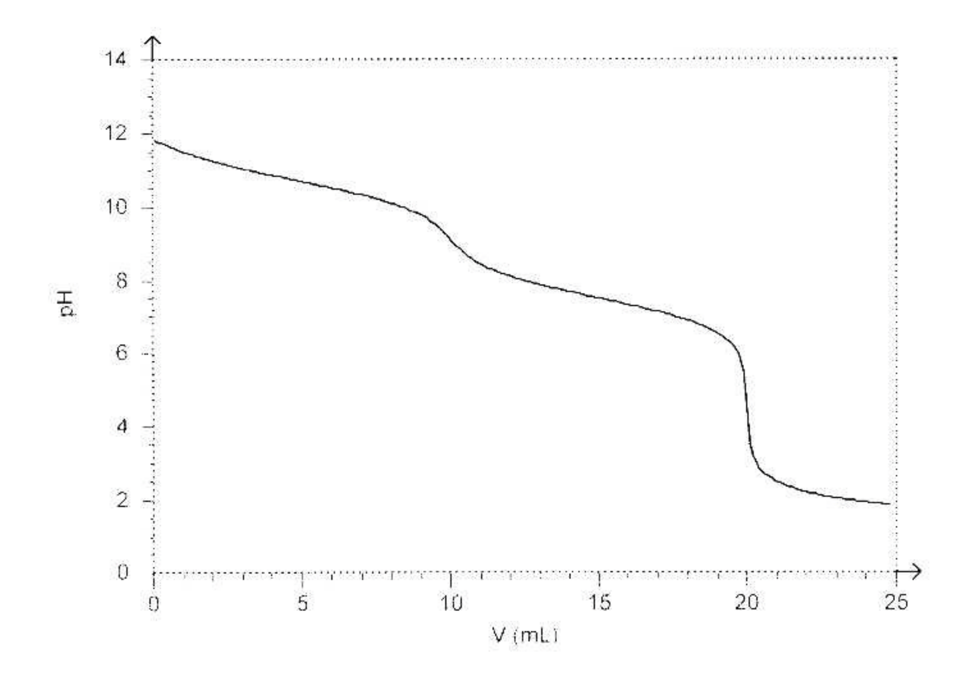
L'éthylènediamine $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ est une dibase. On titre un volume $V_0 = 10,0$ mL d'une solution d'éthylènediamine de concentration c_0 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0,10$ mol·L^{-1}. On note v le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pHmétrie et on obtient la courbe de dosage ci-dessous.

1. Justifier l'existence de deux sauts de pH. Lequel convient-il d'exploiter ?

2. Écrire les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe.

3. Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution à doser.

4. Comment peut-on retrouver les valeurs des pK_A des couples acide-base qui interviennent dans ce titrage ?



7.13 Titrage des acides maléique et fumarique (Centrale-Supélec) (★★)

Les acides maléique (noté $Mal\mathrm{H}_2$) et fumarique ($Fum\mathrm{H}_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre. Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui-même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés. Cet exercice est consacré à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques.

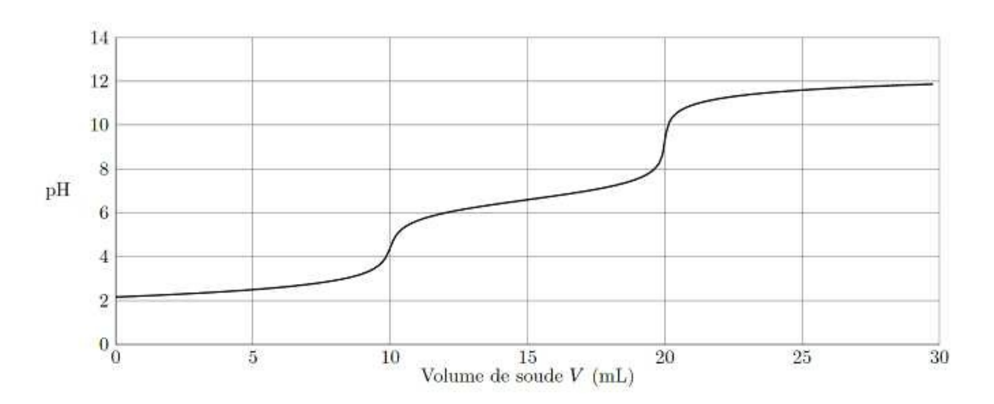
Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $Mal\mathrm{H}_2$ de concentration molaire c_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $c = 0{,}100\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0{,}100$ L d'acide maléique est représentée ci-dessous.

1. Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire c_0.

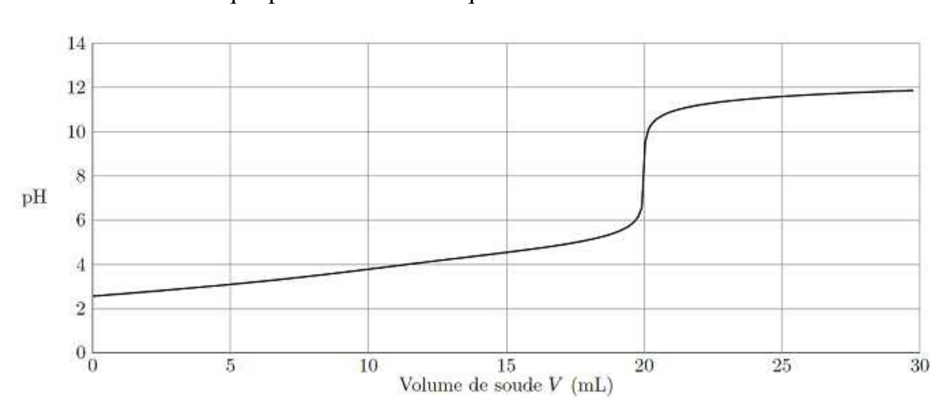
2. Évaluer très simplement $\mathrm{p}K_{A2}(Mal\mathrm{H}^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.

3. On donne $\mathrm{p}K_{A1}(Mal\mathrm{H}_2/Mal\mathrm{H}^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $\mathrm{p}K_{A2}(Mal\mathrm{H}^-/Mal^{2-})$? Justifier.



Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est donnée ci-dessous.



4. Interpréter cette courbe de titrage. Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont : $pK'_{A1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$ et $pK'_{A2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$.

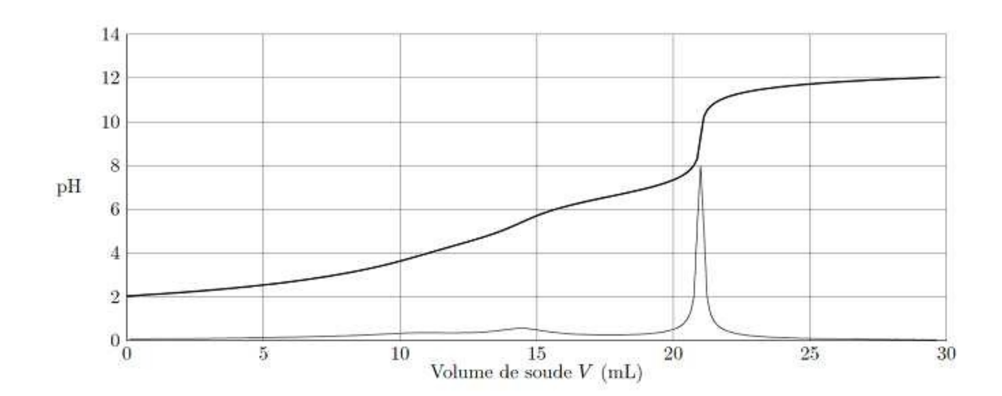
Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire c_M et d'acide fumarique de concentration molaire c_F est donnée ci-dessous. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL.

Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 =$ 50,0 mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $c = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. Déterminer les valeurs des concentrations molaires c_M et c_F, en justifiant la méthode mise en œuvre.

6. Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément c_M et c_F ? Justifier.



7.14 Titrage de l'acide sulfurique et du mélange acide sulfurique/acide sulfureux (Centrale-Supélec) (★★)

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte.

1. L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de H_2SO_4, de masse volumique 1,84 g·cm^{-3}. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

2. Un volume $V_0 = 5{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 5{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie.

a) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

b) Une simulation de ce titrage est donnée figure page suivante. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $\mathrm{pH} = f(V)$, $[HSO_4^-] = g(V)$ et $[SO_4^{2-}] = h(V)$.

3. En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25 °C.

4. Quelle la concentration molaire c_A de l'acide sulfurique titré ? Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.

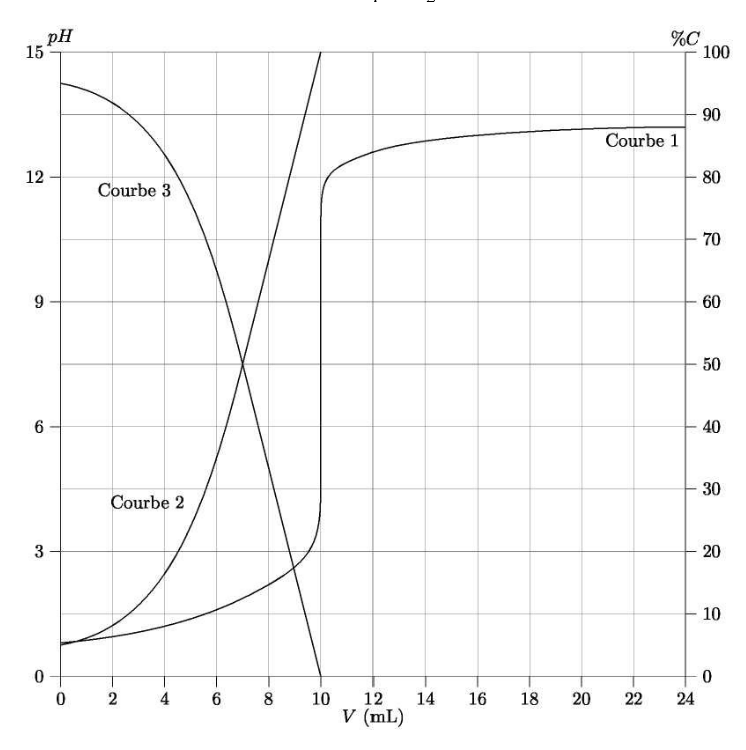
On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40{,}0$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire c_1 et du dioxyde de soufre dissous (SO_2, H_2O encore noté H_2SO_3) à la concentration molaire c_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $c_B = 5{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. On réalise deux titrages. Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20{,}0$ mL. Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E2} = 32{,}0$ mL.

5. Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

6. Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.



7. En déduire les valeurs des concentrations c_1 et c_2 des deux acides titrés.



Données à 298 K *:*

Indicateur	couleur forme acide	couleur forme basique	pK_A
rouge de metacrésol	rouge	jaune	1,7
rouge de crésol	jaune	rouge	8,2

Acide sulfurique : première acidité forte et p$K_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$.
p$K_A(H_2SO_3/HSO_3^-) = 2,0$; p$K_A(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,6$.
Masse molaire de H_2SO_4 : $M(H_2SO_4) = 98,0$ g·mol^{-1}.

7.15 Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique (ENS) (★★)

On s'intéresse ici aux propriétés acidobasiques de l'acide aspartique de formule :

$$HOOC{-}CH(NH_2){-}CH_2{-}COOH$$

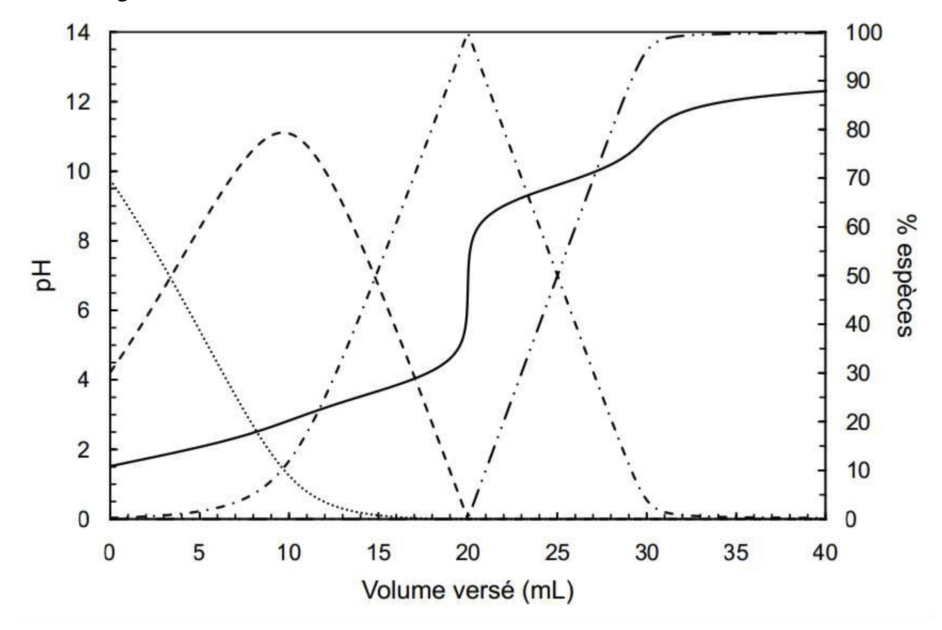
et plus généralement aux aspects théoriques et pratiques des réactions acide-base. Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{A1}, K_{A2} et K_{A3}, numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution contenant l'ion $HOOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH$ par la soude. On indique que la fonction acide la plus proche de l'atome d'azote manifeste une acidité plus forte que la fonction acide la plus loin.

1. Écrire les équations bilan des réactions définissant K_{A1}, K_{A2} et K_{A3}.

2. Pourquoi doit-on réaliser fraîchement la solution titrante de soude ?

3. Dans le cas où on ne dispose que de bouteilles de soude déjà préparées depuis longtemps, il est nécessaire de déterminer avec précision le titre de la solution. On réalise en pratique un titrage par une solution d'acide oxalique – acide éthanedioïque – de pK_A égal à 1,27 et 4,28. Proposer une méthode simple pour repérer l'équivalence.

4. Quelle(s) est (sont) la (les) électrode(s) nécessaire(s) au fonctionnement d'un pHmètre ? Est-il nécessaire ici d'étalonner le pHmètre ? Comment procéder le cas échéant ? Lors du titrage de 10,0 mL de solution contenant l'ion $HOOC-CH(NH_3^+)-CH_2-COOH$ de concentration c_a par la soude de concentration $c_b = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}, on obtient les courbes représentées figure ci-dessous.



5. Commenter l'allure de la courbe de titrage pHmétrique : nombre de sauts, amplitude, etc.

6. Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces.

7. Écrire la (les) équation(s) bilan associée(s) à la (aux) réaction(s) de dosage.

8. Quelle est la concentration c_a de l'acide aspartique dosé ?

9. Déterminer les pK_A associés à l'acide aspartique.

10. Pourquoi l'amplitude du deuxième saut de pH est-elle très faible ?

7.16 Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie (★★)

L'objectif de ce problème est de montrer que l'étude de la conductivité molaire d'une solution d'acide faible à différentes concentrations permet d'accéder à la constante acido-basique. Le tableau suivant fournit les conductivités molaires de l'acide chlororacétique de formule $CH_2Cl-COOH$.

$10^2 \cdot c_0$ / mol·L^{-1}	6,25	3,125	1,562	0,781	0,391	0,195
Λ / Ω^{-1}·cm^2·mol^{-1}	53,1	72,4	96,8	137,7	164	205,8

1. Soit α le taux de dissociation de l'acide chloroacétique. Écrire la réaction de dissociation de l'acide en solution et exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction de la concentration initiale c_0 et du coefficient de dissociation.

2. Établir l'expression de la conductivité de la solution en fonction de la concentration initiale en acide, du taux de dissociation de l'acide et de la conductivité molaire des ions.

On assimilera dans la suite de l'exercice les conductivités molaires aux conductivités molaires à dilution infinie.

3. On adoptera ici l'écriture explicite de la constante d'équilibre qui fait apparaître la concentration de référence c° (autre notation de c_{ref}), égale par convention à 1 mol·L^{-1} :

$$K_A = \frac{\dfrac{[A^-]}{c^\circ}\dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}}{\dfrac{[AH]}{c^\circ}} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c^\circ}$$

Démontrer la relation suivante :

$$\frac{c_0}{c^\circ}\Lambda = \frac{K_A(\Lambda^0)^2}{\Lambda} - K_A\Lambda^0$$

Λ^0 est la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte CH_2ClCOO^-, H_3O^+ :

$$\Lambda^0 = \lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(CH_2ClCOO^-).$$

4. Proposer une méthode graphique de détermination de la constante d'acidité K_A et de la conductivité molaire à dilution infinie .

5. Déterminer la constante K_A et la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte dans le cas de l'acide monochloroacétique.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.A ; 3.B ; 4.B ; 5.A ; 6.A ; 7.B ; 8.B ; 9.C.

7.1 Indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un acide faible engagé dans un couple acido-basique de constante d'acidité K_A, dont la forme acide et la base conjuguée sont de couleur différente. Si le pH du milieu est inférieur à $\mathrm{p}K_A - 1$, la forme acide est majoritaire et la solution a la couleur de la forme acide. Si le pH du milieu est supérieur à $\mathrm{p}K_A + 1$, la forme basique est majoritaire et la solution a la couleur de la forme basique. Le rouge de méthyle est donc adapté pour mettre en évidence une variation brutale de pH au voisinage de son $\mathrm{p}K_A$, donc au titrage d'une espèce dont le pH à l'équivalence est voisin du $\mathrm{p}K_A$ du rouge de méthyle. Il peut par exemple s'agir du titrage d'un acide fort par une base faible.

7.2 Dissociation d'un acide faible

1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous.

HCOOH | HCOO⁻ — 3,8 — pH

Pour pH > $\mathrm{p}K_A$, $[CH_3COO^-] > [CH_3COOH]$; pour pH < $\mathrm{p}K_A$, $[CH_3COO^-] < [CH_3COOH]$.

2. La réaction qui a lieu en solution est la dissociation de l'acide (réaction prépondérante) :

	AH	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0 - h$		solvant		h		h

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h} = \frac{(c_0)^2}{c_0(1-\alpha)}$$

en définissant le taux de dissociation de l'acide par $\alpha = \dfrac{h}{c_0}$. Comme $K_A = 10^{-3,8}$ l'équilibre est *a priori* en faveur des réactifs et on peut légitimement supposer que $1 - \alpha \approx 1$. Il vient alors :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}.$$

Application numérique : $\alpha = 4.10^{-2}$. Le résultat obtenu légitime l'approximation réalisée.

3. Un pH-mètre mesure :

$$\mathrm{pH} = -\log(h) = -\log(c_0) = 2,4.$$

7.3 État d'équilibre d'une base faible

La réaction qui a lieu en solution est la manifestation de la basicité de l'ion phosphate sur l'eau (réaction prépondérante) :

	PO_4^{3-}	+	H_2O	=	HPO_4^{2-}	+	HO^-
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0-\omega$		solvant		ω		ω

La constante d'équilibre K_B associée à cette réaction est calculée à partir des constantes d'équilibre K_A et K_e :

$$K_B = \frac{[HPO_4^{2-}][HO^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}[HO^-][H_3O^+] = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-1,7}.$$

Nous écrivons à l'équilibre chimique :

$$K_B = 10^{-1,7} = \frac{\omega^2}{c_0-\omega}$$

qui est une équation du second degré permettant le calcul de ω et par conséquent la détermination de l'état d'équilibre de la solution. Notons que la valeur $10^{-1,7}$ n'est pas *a priori* suffisamment faible pour réaliser d'approximation simplificatrice. Il vient :

$$\omega = \frac{1}{2}\left(\sqrt{K_B^2+4K_Bc_0}-K_B\right).$$

Application numérique : $\omega = [HO^-] = [HPO_4^{2-}] = 3{,}6.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[PO_4^{3-}] = 6{,}4.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

7.4 État d'équilibre d'un ampholyte

1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous. Pour chaque couple acido-basique, si $pH > pK_A(AH/A^-)$, $[A^-] > [AH]$ tandis que pour $pH < pK_A(AH/A^-)$, $[A^-] < [AH]$.

AH_2^+ | 2,3 | AH | 9,6 | A^- → pH

2. L'espèce introduite est une espèce amphotère. La réaction prépondérante qui est observée dans la solution est la réaction de AH avec lui-même pour conduire aux formes protonée AH_2^+ et déprotonée A^-. Cette réaction a pour constante d'équilibre $K^\circ = \dfrac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{-7,3}$. En introduisant l'avancement volumique x de la réaction, il vient :

	$2\,AH$	=	AH_2^+	+	A^-
EI	c_0		0		0
EF	c_0-2x		x		x

et la constante d'équilibre s'exprime en fonction de x et c_0 selon :

$$K^\circ = 10^{-7,3} = \frac{x^2}{(c_0-2x)^2}.$$

La très faible valeur de K° légitime de supposer un équilibre largement en faveur des réactifs, c'est-à-dire $2x \ll c_0$ et $c_0 - 2x \approx c_0$. Il vient alors :

$$x = c_0\sqrt{K^\circ}.$$

Application numérique : $[AH] = 1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1}, $[AH_2^+] = [A^-] = 2{,}2.10^{-5}$ mol·L^{-1}.

7.5 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Les espèces introduites sont classées sur une échelle d'acidité (graduée en pK_A) ou bien positionnées sur un diagramme de prédominance. L'objectif est de déterminer l'acide le plus fort en présence et la base la plus forte en présence. Notons que le chlorure d'hydrogène HCl se dissocie spontanément au contact de l'eau en fournissant des ions oxonium.

pK_A	0,0	4,8	7,0	13,0	14,0
Acide	H_3O^+	AcOH	H_2S	HS^-	H_2O
Base	H_2O	AcO$^-$	HS^-	S^{2-}	HO^-

La première réaction prépondérante est par conséquent :

$$H_3O^+ \quad + \quad HS^- \quad = \quad H_2O \quad + \quad H_2S$$

dont la constante d'équilibre est $K_1^\circ = \dfrac{1}{K_{A1}} = 10^7 \gg 1$. La réaction est par conséquent une réaction prépondérante quantitative (RPQ1), et le tableau d'avancement (volumique) est :

	H_3O^+	+	HS^-	=	H_2O	+	H_2S
avant RPQ1	0,15		0,10		solvant		0
après RPQ1	0,05		0		solvant		0,10

Après prise en compte de cette RPQ1, la solution est équivalente à un mélange d'acide fort H_3O^+, de H_2S et d'ions acétate AcO$^-$. La deuxième réaction prépondérante s'écrit :

$$H_3O^+ \quad + \quad AcO^- \quad = \quad H_2O \quad + \quad AcOH$$

dont la constante d'équilibre est $K_2^\circ = \dfrac{1}{K_A} = 10^{4,8} \gg 1$. La réaction est par conséquent une réaction prépondérante quantitative (RPQ2), et le tableau d'avancement (volumique) est :

	H_3O^+	+	AcO$^-$	=	H_2O	+	AcOH
avant RPQ2	0,05		0,15		solvant		0
après RPQ2	0		0,10		solvant		0,05

Après prise en compte de cette RPQ2, la solution est équivalente à un mélange d'acide acétique et d'ions acétate. La troisième réaction prépondérante s'écrit :

$$AcOH \quad + \quad AcO^- \quad = \quad AcO^- \quad + \quad AcOH$$

dont la constante d'équilibre est $K_3^\circ = 1$. La réaction est par conséquent un équilibre de contrôle qui conduit à l' équilibre chimique. Il ne modifie pas la composition des substances en présence. À l'équilibre, la solution contient donc $[AcOH] = 0{,}05$ mol·L^{-1}, $[AcO^-] = 0{,}10$ mol·L^{-1} et $[H_2S] = 0{,}10$ mol·L^{-1}.

7.6 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Les espèces introduites sont classées sur une échelle d'acidité (graduée en pK_A) ou bien positionnées sur un diagramme de prédominance. L'objectif est de déterminer l'acide le plus fort en présence et la base la plus forte en présence.

pK_A	0,0	3,2	4,8	14,0
Acide	H_3O^+	HNO_2	AcOH	H_2O
Base	H_2O	NO_2^-	AcO$^-$	HO^-

La première réaction prépondérante est par conséquent :

$$AcOH \quad + \quad NO_2^- \quad = \quad AcO^- \quad + \quad HNO_2$$

dont la constante d'équilibre est :

$$K_1^\circ = \frac{K_A(AcOH/AcO^-)}{K_A(HNO_2/NO_2^-)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,2}} = 10^{-1,6} < 1.$$

La réaction est un équilibre de contrôle qui conduit à l'équilibre chimique (réaction limitée). En tenant compte du facteur de dilution, le tableau d'avancement (volumique) s'écrit :

	AcOH	+	NO_2^-	=	AcO$^-$	+	HNO_2
EI	$6,25.10^{-2}$		$3,75.10^{-2}$		0		0
EF	$6,25.10^{-2}-x$		$3,75.10^{-2}-x$		x		x

La constante d'équilibre permet d'écrire :

$$K_1^\circ = 10^{-1,6} = \frac{x^2}{(6,25.10^{-2}-x)(3,75.10^{-2}-x)}.$$

L'avancement volumique x est solution d'une équation du second degré (possédant une seule solution physiquement acceptable). *Application numérique* : x =6,6.10^{-3} mol·L^{-1}. L'état d'équilibre de la solution est donc :
$[AcO^-] = [HNO_2] = 6{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}, $[NO_2^-] = 3{,}1.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[AcOH] = 5{,}6.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

7.7 Vitamine C

1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous. Pour chaque couple acido-basique, si pH > p$K_A(AH/A^-)$, $[A^-] > [AH]$ tandis que pour pH < p$K_A(AH/A^-)$, $[A^-] < [AH]$.

pH	< 4,2	4,2 – 11,6	> 11,6
Espèce prédominante	AscH$_2$	AscH$^-$	Asc^{2-}

2. Calculons d'abord la concentration initiale c_0 en acide ascorbique :

$$c_0 = \frac{0,5}{176 \times 0,2} = 1{,}4.10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

La réaction qui a lieu en solution est la dissociation de l'acide (réaction prépondérante) :

	AscH$_2$	+	H_2O	=	AscH$^-$	+	H_3O^+
EI	c_0		solvant		0		0
EF	$c_0 - h$		solvant		h		h

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h} = 10^{-4,2}.$$

La très faible valeur de K_A légitime de supposer un équilibre largement en faveur des réactifs, c'est-à-dire $h \ll c_0$ et $c_0 - h \approx c_0$. Il vient alors :

$$h = \sqrt{K_A c_0}.$$

Application numérique : $[Asc\text{H}_2] = 1{,}4.10^{-2}$ mol·L^{-1}, $[Asc\text{H}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9{,}4.10^{-4}$ mol·L^{-1}.
3. Lors de la dissolution d'un comprimé tamponné contenant à la fois la forme acide $Asc\text{H}_2$ et l'espèce $Asc\text{H}^-$, la réaction prépondérante conduisant à l'équilibre chimique s'écrit :

$$Asc\text{H}_2 \quad + \quad Asc\text{H}^- \quad = \quad Asc\text{H}^- \quad + \quad Asc\text{H}_2$$

de constante d'équilibre $K^\circ = 1$. Cette réaction ne modifie pas les concentrations en solution en acide ascorbique (notée $c_{0,a}$) et en ion monohydrogénoascorbate (notée $c_{0,b}$). La connaissance du pH permet d'accéder au rapport de la concentration en base sur la concentration en acide :

$$\frac{c_{0,b}}{c_{0,a}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}.$$

La concentration totale en forme ascorbique (sous ses formes diacide et monoacide) est égale à $c'_0 = 2{,}8.10^{-2}$ mol·L^{-1} avec $c'_0 = c_{0,a} + c_{0,b}$. Après résolution, nous obtenons :

$$c_{0,a} = 1{,}1.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_{0,b} = 1{,}7.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

Les masses d'acide ascorbique (notée $m_{0,a}$) et de monohydrogénoascorbate de sodium (notée $m_{0,b}$) qui sont introduites en solution sont donc :

$$m_{0,a} = 176 \times 0,1 \times 1,1.10^{-2} = 1{,}9.10^2\ \text{mg}$$
$$m_{0,b} = 198 \times 0,1 \times 1,7.10^{-2} = 3{,}4.10^2\ \text{mg}.$$

7.8 Titrage du dioxyde de soufre

1. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$\text{SO}_2 \quad + \quad \text{HO}^- \quad = \quad \text{HSO}_3^-$$
$$\text{HSO}_3^- \quad + \quad \text{HO}^- \quad = \quad \text{SO}_3^{2-} \quad + \quad \text{H}_2\text{O}$$

de constantes d'équilibres valant respectivement $K_1^\circ = \dfrac{K_{A1}}{K_e} = 10^{12,2}$ et $K_2^\circ = \dfrac{K_{A2}}{K_e} = 10^{6,8}$.
2. Le titrage est un titrage successif des deux acidités (le rapport des constantes d'équilibre K_1°/K_2° est supérieur à 10^4). Un saut de pH est associé à la fin de chacune des deux réactions de titrage. À la première équivalence :

$$(n_{\text{HO}^-})_{\text{ajouté}} = (n_{\text{SO}_2})_0$$

ou encore :

$$c(V_{\text{NaOH}})_{\text{eq1}} = c_{\text{SO}_2} V_0.$$

Application numérique : $c_{\text{SO}_2} = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Notons que la relation à la deuxième équivalence, écrite sous la forme :

$$c\left((V_{\text{NaOH}})_{\text{eq2}} - (V_{\text{NaOH}})_{\text{eq1}}\right) = c_{\text{SO}_2} V_0$$

conduit au même résultat.

7.9 Titrage suivi par conductimétrie

1. La réaction de titrage s'écrit :

$$NH_3 \quad + \quad H_3O^+Cl^- \quad = \quad NH_4^+Cl^- \quad + \quad H_2O$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{9,2}$. Il s'agit bien d'une réaction totale. L'équivalence correspond à un volume d'ammoniaque versé égal à $v_{eq} = 20{,}0$ mL. La dilution ne sera donc pas négligeable lors de ce titrage. Afin d'obtenir des évolutions affines par morceau, il convient de tracer l'évolution de $y = \sigma \dfrac{v+v_0}{v_0} = f(v)$ avec v_0 volume initial de la solution d'acide. Le facteur $\dfrac{v+v_0}{v_0}$ corrige la variation de la conductivité due à la dilution.

Pour $v < v_{eq}$, les ions H_3O^+ sont remplacés dans la solution par les ions NH_4^+ (moins conducteurs). La fonction $y = \sigma \dfrac{v+v_0}{v_0} = f(v)$ est décroissante.

Pour $v > v_{eq}$, de l'ammoniac NH_3 (neutre) est ajouté : la fonction $y = \sigma \dfrac{v+v_0}{v_0} = f(v)$ n'évolue pas.

2. Pour $v < v_{eq}$, en confondant les conductivités ioniques molaires λ_i avec les conductivités ioniques molaires limites λ_i^0 :

$$\begin{aligned} \sigma \frac{v+v_0}{v_0} &= \lambda^0_{H_3O^+} \frac{(cv_0 - c_B v)}{v_0} + \lambda^0_{Cl^-} c + \lambda^0_{NH_4^+} c_B \frac{v}{v_0} \\ &= \left(\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{Cl^-}\right) c + \left(\lambda^0_{NH_4^+} - \lambda^0_{H_3O^+}\right) c_B \frac{v}{v_0}. \end{aligned}$$

L'*application numérique* fournit : $y = 4,26 - 0,138v$ (avec v en mL et y en S·m^{-1}). Pour $v > v_{eq}$, en confondant les conductivités ioniques molaires λ_i avec les conductivités ioniques molaires limites λ_i^0 :

$$\sigma \frac{v+v_0}{v_0} = \lambda^0_{Cl^-} c + \lambda^0_{NH_4^+} c.$$

L'*application numérique* fournit : $y = 1{,}50$ S·m^{-1}.

7.10 Titrage de l'acide citrique

1. Le dégazage permet d'éliminer le dioxyde de carbone qui est naturellement présent dans une eau, et qui possède des propriétés acido-basiques (CO_2(aq) manifeste un comportement de diacide faible). Sa présence influe sur l'allure d'une courbe de titrage, car il sera aussi titré par la soude ajoutée.

2. Utilisation d'une pipette jaugée (ou, à défaut, d'une burette graduée).

3. Les courbes 1 à 4 correspondent au pourcentage de chacune des formes acido-basiques de l'acide citrique, en fonction du volume de titrant ajouté. La courbe 1 correspond au pourcentage de la forme H_3A, la courbe 2 correspond au pourcentage de la forme H_2A^-, la courbe 3 correspond au pourcentage de la forme HA^{2-} et la courbe 4 correspond au pourcentage de la forme A^{3-}. L'attribution des courbes de répartition des espèces est réalisée en tenant compte du fait que plus le pH augmente, plus les espèces basiques sont majoritaires.

4. On repère le volume de titrant ajouté pour lequel $\left[H_3A\right] = \left[H_2A^-\right]$. On lit alors le pH de la solution : pH $= pK_A\left(H_3A/H_2A^-\right) = 3,0$. De la même façon, on repère le volume de titrant ajouté pour lequel $\left[H_2A^-\right] = \left[HA^{2-}\right]$. On lit alors pH $= pK_A\left(H_2A^-/HA^{2-}\right) = 4,7$. On repère enfin le volume de titrant ajouté pour lequel $\left[HA^{2-}\right] = \left[A^{3-}\right]$. On lit alors pH $= pK_A\left(HA^{2-}/A^{3-}\right) = 6,2$. Notons que ces déterminations issues de lectures sur un graphe sont peu précises.

5. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$H_3A + HO^- = H_2A^- + H_2O \qquad K_1^\circ = 10^{11,0}$$
$$H_2A^- + HO^- = HA^{2-} + H_2O \qquad K_2^\circ = 10^{9,3}$$
$$HA^{2-} + HO^- = A^{3-} + H_2O \qquad K_3^\circ = 10^{7,8}.$$

6. Il s'agit d'un titrage simultané des trois acidités, le rapport des constantes d'équilibre des réactions de titrage est inférieur à 10^4 (critère communément admis).
7. À l'équivalence (saut de pH) :

$$n_{HO^-} = c_{HO^-} v_e = 3c_{H_3A} V_0$$

avec $V_0 = 50{,}0$ mL. *Application numérique* : $c_{H_3A} = 8{,}00.10^{-3}$ mol·L^{-1}.

7.11 Analyse d'un oleum

1. L'équivalence se traduit par une brusque variation de pH ; on détermine l'endroit où le coefficient directeur est maximal, soit $v_e = 22{,}5$ mL. À l'équivalence, l'espèce majoritaire est l'ion sulfate SO_4^{2-}. En effet le pH à l'équivalence est supérieur à 7, soit très supérieur au pK_A du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} et ainsi dans le domaine de prédominance de l'ion sulfate.
2. On observe un seul saut de pH car les deux acidités de l'acide sulfurique sont de force voisine : il n'existe pas de pH où l'espèce soufrée très majoritaire serait l'ion hydrogénosulfate seul.
3. Pour $0 < v < v_e$, les réactions qui ont lieu lors de l'introduction des ions hydroxyde sont :

$$H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$$
$$HSO_4^- + HO^- = SO_4^{2-} + H_2O.$$

4. Comme les deux acidités sont titrées simultanément, il ne faut pas oublier le facteur 2 dans le bilan de matière ; on titre deux fois plus de protons que d'acide initialement introduit :

$$2c'V_0 = c_0 v_e$$

qui permet le calcul de $c' = 1{,}13.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
5. Soit $n(SO_3)$ la quantité de matière de trioxyde de soufre dans l'échantillon et $n(H_2SO_4)$ la quantité de matière d'acide sulfurique dans l'échantillon. Le titrage acido-basique indique :

$$n_0 = n(SO_3) + n(H_2SO_4) = 1{,}13.10^{-2} \text{ mol.}$$

La connaissance de la masse permet d'accéder aux différentes quantités de matière :

$$m = n(SO_3)M(SO_3) + n(H_2SO_4)M(H_2SO_4) = 1{,}00 \text{ g}$$

ce qui donne après résolution :

$$n(SO_3) = 5{,}42.10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(H_2SO_4) = 5{,}78.10^{-3} \text{ mol.}$$

Les pourcentages molaires x et y sont donc :

$$x = \frac{5,42}{11,3} = 0,48 \quad \text{et} \quad y = \frac{5,78}{11,3} = 0,52.$$

7.12 Titrage de l'éthylènediamine

1. Il existe deux sauts de pH car l'éthylènediamine est une dibase dont les deux basicités vont être *a priori* titrées de façon successive. Le deuxième saut de pH est le plus marqué, donc celui qui permettra une mesure plus précise du volume équivalent. Il convient donc d'utiliser préférentiellement le deuxième saut de pH.
2. En notant *en* la molécule d'éthylènediamine, les réactions successives s'écrivent :

$$\begin{array}{ccccccccc} H_3O^+ & + & en & = & enH^+ & + & H_2O \\ H_3O^+ & + & enH^+ & = & enH_2^{2+} & + & H_2O \end{array}$$

La première réaction correspond à la partie de la courbe comprise entre $v = 0$ et $v = v_{eq1}$ (premier saut de pH). La deuxième réaction correspond à la partie de la courbe comprise entre $v = v_{eq1}$ et $v = v_{eq2}$ (deuxième saut de pH).

3. Nous utilisons préférentiellement la deuxième équivalence : v_{eq2} =20 mL. La relation à la deuxième équivalence s'écrit :

$$c_A v_{eq2} = 2c_0 V_0.$$

Application numérique : c_0 =0,10 mol·L^{-1}.

4. Nous utilisons les points de demi-équivalence. À la première demi-équivalence (v =5 mL) :

$$[en] = \left[enH^+\right] \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_A\left(enH^+/en\right) \approx 10,7.$$

À la deuxième demi-équivalence (v =15 mL) :

$$\left[enH_2^{2+}\right] = \left[enH^+\right] \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_A\left(enH_2^{2+}/enH^+\right) \approx 7,6.$$

7.13 Titrage des acides maléique et fumarique

1. La courbe laisse apparaître deux sauts de pH correspondant au titrage successif des deux acidités de l'acide maléique. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$\begin{array}{ccccccccc} MalH_2 & + & HO^- & = & MalH^- & + & H_2O \\ MalH^- & + & HO^- & = & Mal^{2-} & + & H_2O. \end{array}$$

Les relations à la première et à la deuxième équivalence permettent d'évaluer la concentration c_0. Par exemple à la première équivalence (volume de titrant versé égal à v_{eq1}) :

$$c_0 V_0 = c v_{eq1}.$$

Application numérique : c_0 =1,00.10^{-2} mol·L^{-1}.

2. À la deuxième demi-équivalence, $\left[Mal^{2-}\right] = \left[MalH^-\right]$. Ainsi :

$$\text{pH} = \text{p}K_A\left(MalH^-/Mal^{2-}\right) + \log\left(\frac{[Mal^{2-}]}{[MalH^-]}\right) = \text{p}K_A\left(MalH^-/Mal^{2-}\right).$$

Nous lisons sur la courbe : $\text{p}K_A\left(MalH^-/Mal^{2-}\right) = 6,5$.

3. Nous constatons qu'à la première demi-équivalence, nous ne lisons pas pH =$\text{p}K_A\left(MalH_2/MalH^-\right)$. Compte tenu de la faible valeur de $\text{p}K_A\left(MalH_2/MalH^-\right)$, l'état initial de la solution contient une quantité non négligeable d'ions oxonium H_3O^+ (l'acide $MalH_2$ est dissocié en ions oxonium et en ions $MalH^-$). Ainsi à la première demi-équivalence on n'observe pas l'égalité des concentrations $\left[MalH^-\right]$ et $[MalH_2]$, ce qui explique que pH $\neq \text{p}K_A\left(MalH_2/MalH^-\right)$.

4. Les pK_A de l'acide fumarique sont proches. Le titrage des deux acidités est un titrage simultané : le saut de pH observé correspond à la fin du titrage des deux acidités. Les réactions de titrage (simultané) s'écrivent :

$$\begin{array}{ccccccccc} FumH_2 & + & HO^- & = & FumH^- & + & H_2O \\ FumH^- & + & HO^- & = & Fum^{2-} & + & H_2O. \end{array}$$

5. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$\begin{array}{lllllll} Mal\mathrm{H_2} & + & \mathrm{HO^-} & = & Mal\mathrm{H^-} & + & \mathrm{H_2O} & K_1^\circ = 10^{12,2} \\ Fum\mathrm{H_2} & + & \mathrm{HO^-} & = & Fum\mathrm{H^-} & + & \mathrm{H_2O} & K_2^\circ = 10^{11} \\ Fum\mathrm{H^-} & + & \mathrm{HO^-} & = & Fum^{2-} & + & \mathrm{H_2O} & K_3^\circ = 10^{9,5} \\ Mal\mathrm{H^-} & + & \mathrm{HO^-} & = & Mal^{2-} & + & \mathrm{H_2O} & K_4^\circ = 10^{7,4} \end{array}$$

Une seule équivalence est clairement visible, mais la courbe dérivée permet de deviner un léger maximum pour $v_{\mathrm{eq1}} = 14{,}5$ mL (l'équivalence la plus visible est rencontrée lorsque le volume de titrant ajouté correspond à $v_{\mathrm{eq2}} = 21{,}0$ mL. Lorsque $v = v_{\mathrm{eq1}}$, nous lisons un pH voisin de 5,8 : une acidité de l'acide maléique et les deux acidités de l'acide fumarique ont été titrées. Il vient :

$$\begin{aligned} c v_{\mathrm{eq1}} &= (c_M + 2c_F)\, V_0' \\ c\left(v_{\mathrm{eq2}} - v_{\mathrm{eq1}}\right) &= c_M V_0'. \end{aligned}$$

Application numérique : $c_M = 0{,}013$ mol·L^{-1} et $c_F = 0{,}008$ mol·L^{-1}.

6. Cette méthode présente l'inconvénient majeur d'utiliser un volume v_{eq1} très difficilement détectable.

7.14 Titrage de l'acide sulfurique et du mélange acide sulfurique/acide sulfureux

1. Nous travaillons sur un litre de solution. Nous recherchons la quantité de matière en acide sulfurique $n(\mathrm{H_2SO_4})$:

$$n(\mathrm{H_2SO_4}) = \frac{0{,}98 \times 1{,}84 \times 10^3}{98} = 18{,}4 \text{ mol.}$$

La solution d'acide sulfurique est à la concentration $c = 18{,}4$ mol·L^{-1}.

2.a) L'acide sulfurique présente une première acidité forte : il est totalement dissocié en ions oxonium et en ions hydrogénosulfate. Les acides présents de façon initiale sont : $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{HSO_4^-}$.

b) Courbe 1 : pH $= f(V)$. Courbe 2 : $[\mathrm{SO_4^{2-}}]h(V)$. Courbe 3 : $[\mathrm{HSO_4^-}] = g(V)$.

3. Pour $0 < V < V_E$, les réactions qui ont lieu lors de l'introduction des ions hydroxyde sont :

$$\begin{array}{lllllll} \mathrm{H_3O^+} & + & \mathrm{HO^-} & = & 2\ \mathrm{H_2O} & & \\ \mathrm{HSO_4^-} & + & \mathrm{HO^-} & = & \mathrm{SO_4^{2-}} & + & \mathrm{H_2O} \end{array}$$

de constantes d'équilibres respectives $K_1^\circ = 10^{14}$ et $K_2^\circ = 10^{12,1}$.

4. Les deux acidités sont titrées simultanément, il ne faut pas oublier le facteur 2 dans le bilan de matière ; on titre deux fois plus de protons que d'acide initialement introduit :

$$c_B V_{\mathrm{E}} = 2 c_A V_0$$

qui permet le calcul de $c_A = 5{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}.

5. Le changement de teinte du rouge de métacrésol est terminé dès que pH $= 2,7$. À ce pH, le titrage des deux acidités de l'acide sulfurique et de la première acidité de l'acide sulfureux sont *a priori* réalisés. Les réactions s'écrivent :

$$\begin{array}{lllllll} \mathrm{H_3O^+} & + & \mathrm{HO^-} & = & 2\ \mathrm{H_2O} & & \\ \mathrm{HSO_4^-} & + & \mathrm{HO^-} & = & \mathrm{SO_4^{2-}} & + & \mathrm{H_2O} \\ \mathrm{H_2SO_3} & + & \mathrm{HO^-} & = & \mathrm{HSO_3^-} & + & \mathrm{H_2O} \end{array}$$

de constantes d'équilibres respectives $K_1^\circ = 10^{14}$, $K_2^\circ = 10^{12,1}$ et $K_3^\circ = 10^{12,0}$.
6. Le changement de teinte du rouge de crésol est terminé dès que pH $= 9,2$. À ce pH, le titrage de la deuxième acidité de l'acide sulfureux est réalisé. La réaction s'écrit :

$$HSO_3^- \quad + \quad HO^- \quad = \quad SO_3^{2-} \quad + \quad H_2O$$

de constante d'équilibre $K_4^\circ = 10^{6,4}$.
7. À la première équivalence :

$$c_B V_{E1} = (2c_1 + c_2)V_0$$

et à la deuxième équivalence :

$$c_B(V_{E2} - V_{E1}) = c_2 V_0.$$

Application numérique : $c_1 = 5{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $c_2 = 1{,}50.10^{-1}$ mol·L^{-1}.

7.15 Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique

1. Les réactions s'écrivent :

$$HOOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH \quad + \quad H_2O \quad = \quad {}^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH \quad + \quad H_3O^+$$

$$^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH \quad + \quad H_2O \quad = {}^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^- \quad + \quad H_3O^+$$

$$^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^- \quad + \quad H_2O \quad = \quad {}^-OOC{-}CH(NH_3){-}CH_2{-}COO^- \quad + \quad H_3O^+$$

de constantes d'équilibres respectives égales à K_{A1}, K_{A2} et K_{A3}.
2. La soude possède une concentration qui évolue avec le temps. Elle peut notamment *se carbonater* : le dioxyde de carbone atmosphérique qui se dissout possède des propriétés acides et réagit avec les ions hydroxyde pour conduire à des ions carbonate.
3. Il est possible d'utiliser par exemple un indicateur coloré acido-basique, dont la zone de virage se situe aux alentours de pH $= 6$. Il sera alors possible de repérer la fin du titrage des deux acidités de l'acide oxalique.
4. Un pHmètre est un voltmètre étalonné. La différence de potentiel entre une électrode de mesure (l'électrode de verre) et une électrode de référence (électrode de potentiel constant, voir cours d'oxydoréduction) est mesurée. Il est nécessaire d'étalonner le pHmètre, car la grandeur affichée (pH) n'est pas la grandeur mesurée (ddp u). Il existe une relation affine entre u et le pH, de type $u = a + b$pH. La phase d'étalonnage permet d'adapter les constantes a et b à partir de deux solutions de pH connu avec précision (solutions tampon).
5. On repère deux sauts de pH, le premier saut de pH est plus marqué que le second.
6. Les courbes de répartition sont représentées en pointillés.
Nous les désignons dans l'ordre dont leur maximum apparaît sur la figure lorsque le volume de titrant augmente : $HOOCCH(NH_3^+)CH_2COOH$, $^-OOCCH(NH_3^+)CH_2COOH$, $^-OOCCH(NH_3^+)CH_2COO^-$ et $^-OOCCH(NH_2)CH_2COO^-$. Lorsque le volume de titrant augmente, le pH de la solution augmente et on rencontre majoritairement des formes de plus en plus basiques.

7. Le premier saut de pH correspond au titrage des deux premières acidités :

$$\mathrm{HOOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH} \quad + \quad \mathrm{HO^-} \quad = \quad \mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH} \quad + \quad \mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH} \quad + \quad \mathrm{HO^-} \quad = \mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^-} \quad + \quad \mathrm{H_2O}$$

Le deuxième saut de pH correspond au titrage de la troisième acidité :

$$\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^-} \quad + \quad \mathrm{HO^-} \quad = \quad \mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3){-}CH_2{-}COO^-} \quad + \quad \mathrm{H_2O}$$

8. À la première équivalence (volume de titrant versé égal à v_{eq1}) :

$$2c_a v_0 = c_b v_{\mathrm{eq1}}.$$

Application numérique : v_{eq1} =20,0 mL et c_a =1,00.10^{-1} mol·L^{-1}.
9. On repère le volume de titrant ajouté pour lequel :

$$(\mathrm{HOOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH}) = (\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH})$$

On lit alors $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A1} = 1,8$. De la même façon, on repère le volume de titrant ajouté pour lequel :

$$(\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COOH}) = (\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^-})$$

On lit alors $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A2} = 3,7$. On repère enfin le volume de titrant ajouté pour lequel :

$$(\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_3^+){-}CH_2{-}COO^-}) = (\mathrm{^-OOC{-}CH(NH_2){-}CH_2{-}COO^-})$$

On lit alors $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A3} = 9,6$.
10. L'amplitude d'un saut de pH est lié à la modification plus ou moins importante de la nature (acide ou basique) de la solution titrée. Le premier saut est important car il correspond à la transformation d'une solution acide (deux fonctions acides carboxyliques et une fonction ammonium) en une solution essentiellement basique (deux fonctions carboxylate et une fonction ammonium, acide très faible). Le deuxième saut de pH est plus faible car il correspond à la transformation d'une solution déjà basique (deux fonctions carboxylate et une fonction ammonium, acide très faible) en une solution plus basique (deux fonctions carboxylate et une fonction amine).

7.16 Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie

1. La réaction de dissociation de l'acide en solution s'écrit :

$$A\mathrm{H} \quad + \quad \mathrm{H_2O} \quad = \quad A^- \quad + \quad \mathrm{H_3O^+}.$$

Soit c_0 la concentration initiale en acide. Après réaction sur l'eau, la concentration en acide est $c_0(1 - \alpha)$ et les concentrations en ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$ et en ions A^- sont égales à $c_0\alpha$.
2. La conductivité σ de la solution est la somme des conductivités dues à chaque ion, soit :

$$\sigma = \lambda(\mathrm{H_3O^+})[\mathrm{H_3O^+}] + \lambda(A^-)[A^-].$$

La notation $\lambda(X)$ représente la conductivité molaire de l'ion X. Celle-ci est confondue avec la conductivité molaire à dilution infinie, notée $\lambda^0(X)$. On remplace les concentrations par leurs expressions en fonction de la concentration initiale c_0 et du taux de dissociation α pour aboutir à la relation :

$$\sigma = (\lambda^0(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda^0(A^-)).c_0\alpha$$

soit, en introduisant Λ^0 la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte :

$$\sigma = \Lambda^0 c_0 \alpha \qquad \text{soit :} \qquad \alpha = \frac{\sigma}{\Lambda^0 c_0} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}.$$

3. La constante d'acidité K_A s'écrit :

$$K_\mathrm{A} = \frac{[A^-][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{AH}]c^\circ} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)c^\circ} = \frac{c_0}{c^\circ}\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Cette expression se réarrange en :

$$K_\mathrm{A}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) = \frac{c_0}{c^\circ}\alpha$$

soit, en remplaçant α par son expression en fonction de Λ :

$$K_\mathrm{A}\left(\frac{\Lambda^0}{\Lambda} - 1\right) = \frac{c_0}{c^\circ}\frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

ce qui, après multiplication par Λ^0 et réarrangement, conduit à la relation demandée.

4. Pour déterminer la constante d'acidité, on porte la grandeur $\dfrac{c_0}{c^\circ}\Lambda$ en fonction de $\dfrac{1}{\Lambda}$ et l'étude précédente montre que l'on doit obtenir une droite de coefficient directeur $K_\mathrm{A}(\Lambda^0)^2$ et d'ordonnée à l'origine $-K_\mathrm{A}\Lambda^0$. Ceci permet, *a priori*, de déterminer les grandeurs K_A et Λ^0. Parfois (ce n'est pas le cas ici), l'imprécision sur l'ordonnée à l'origine est telle que ce résultat n'est pas exploitable et il faut disposer de façon indépendante de la conductivité molaire de l'électrolyte à dilution infinie.

5. La conductimétrie pose souvent problème lorsqu'elle est utilisée pour la détermination de constantes d'équilibre car elle nécessite le choix d'une unité de longueur (le centimètre ou le mètre) et entre alors en conflit avec le litre implicitement présent dans la concentration de référence utilisée dans la constante. C'est la raison pour laquelle des précautions ont été prises avec le rôle joué par la concentration de référence $c^\circ = 1\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$: celle-ci apparaît ici explicitement.

L'unité de longueur choisie sera le centimètre (qui apparaît dans les données numériques de conductivité molaires) et $c^\circ = 1\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} = 10^{-3}\ \mathrm{mol{\cdot}cm^{-3}}$. Les concentrations seront exprimées en $\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$.

Le tracé de $\dfrac{c_0}{c^\circ\Lambda}$ en fonction de $\dfrac{1}{\Lambda}$ donne une droite de coefficient directeur p et d'ordonnée à l'origine oo avec *numériquement* :

$$p = 205{,}5\ \Omega^{-2}{\cdot}\mathrm{cm^4{\cdot}mol^{-2}} \quad \text{et} \quad oo = -0{,}5608\ \Omega^{-1}{\cdot}\mathrm{cm^2{\cdot}mol^{-1}}.$$

Ainsi :

$$K_\mathrm{A} = \frac{oo^2}{p} = \frac{(0,5608)^2}{205,5} = 1,53.10^{-3} \qquad \text{soit} \qquad \mathrm{p}K_\mathrm{A} = 2,8$$

$$\Lambda^0 = -\frac{p}{oo} = \frac{205,5}{0,5608} = 366\ \Omega^{-1}{\cdot}\mathrm{cm^2{\cdot}mol^{-1}}.$$

Équilibres de solubilité



La notion intuitive de solubilité possède de nombreuses applications quotidiennes. L'usage des ions fluorure dans les dentifrices donne naissance au composé $Ca_5(PO_4)_3F(s)$ moins soluble que l'émail naturel dans les acides comme la salive. L'ingestion de sulfate de baryum, pourtant éminemment toxique, est réalisée pour améliorer la qualité de radios intestinales et est justifiée par la très faible solubilité de $BaSO_4(s)$, ainsi non absorbé par l'organisme. Ce chapitre permet d'aborder l'existence de l'équilibre hétérogène entre un solide (précipité) et une espèce en solution, ainsi que les conditions d'existence du solide. La solubilité subit des influences diverses qui seront développées : effet d'ion commun, pH et complexation. Une réaction de précipitation (formation de précipité) permet enfin la réalisation de titrages. Plusieurs exemples et détections du point équivalent seront présentés ainsi qu'une mise en œuvre expérimentale.

1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Conditions d'existence d'un solide

Équilibre solide/espèces en solution, nature des espèces dissoutes

Certaines espèces neutres peuvent se révéler **peu solubles** en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (**précipité**) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un **équilibre hétérogène** entre le solide et des espèces en solution.



Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

Lorsque le solide est de nature ionique ($AgCl(s)$, $CaSO_4(s)$ ou encore $Fe(OH)_2(s)$) l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution tandis que dans le cas d'un solide moléculaire, l'équilibre met en jeu le solide et l'espèce moléculaire solvatée. À titre d'exemple, le chlorure de plomb $PbCl_2(s)$ est en équilibre avec les ions plomb Pb^{2+} et les ions chlorure Cl^- (présents en solution aqueuse) selon :

$$PbCl_2\ (s) \quad = \quad Pb^{2+}\ (aq) \quad + \quad 2\ Cl-\ (aq).$$

Le diiode $I_2(s)$ est pour sa part en équilibre avec une forme solvatée du diiode (notée $I_2(aq)$ pour la distinguer du diiode solide $I_2(s)$). L'équilibre s'écrit :

$$I_2\ (s) \quad = \quad I_2\ (aq).$$

De même l'acide benzoïque noté *Ph*COOH est peu soluble dans l'eau, le solide est alors en équilibre avec une forme solvatée de l'acide benzoïque. L'équilibre réalisé s'écrit :

$$Ph\text{COOH (s)} \quad = \quad Ph\text{COOH (aq)}.$$

Dans la suite, nous admettrons en absence d'informations particulières que si un solide est constitué d'ions, celui-ci se solubilise en solution aqueuse sous forme d'ions. Dans ce genre de situation il n'y a pas d'ambiguité et on ne précise pas toujours l'appartenance des ions à la phase aqueuse.

Constante d'équilibre K_s

L'équilibre :

$$A_pB_q\ \text{(s)} \quad = \quad p\,A^{n+}\ \text{(aq)} \quad + \quad q\,B^{m-}\ \text{(aq)}.$$

figurant le composé solide à gauche (avec un coefficient stœchiométrique égal à -1) est qualifié d'**équilibre de solubilisation** (ou encore d'**équilibre de solubilité**). Lorsqu'il est établi à une température donnée (c'est-à-dire lorsque le solide est *effectivement* présent), une constante d'équilibre est vérifiée. Elle est traditionnellement notée K_s :

$$K_s = \left(\frac{[A^{n+}]}{c^\circ}\right)^p \times \left(\frac{[B^{m-}]}{c^\circ}\right)^q$$

et engage les concentrations en espèces dissoutes A^{n+} et B^{m-} **lorsque l'équilibre est établi (concentrations à l'équilibre)**. La grandeur $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ peut être omise si on s'astreint à exprimer chacune des concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La grandeur p$K_s$ est aussi rencontrée, elle est définie par $\text{p}K_s = -\log K_s$.



Attention, K_s est une constante d'équilibre, par conséquent fixée pour une température donnée (298 K en absence d'indication). En terme d'ordre de grandeur, la constante d'équilibre K_s est une grandeur généralement inférieure à 1. Prenons garde par ailleurs à l'écriture de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation : l'activité d'un solide est égale à 1.

À titre d'exemples, considérons les cas du chlorure d'argent AgCl(s) et du sulfure de fer Fe_2S_3(s). Lorsque le précipité AgCl(s) est présent, un équilibre est réalisé entre le solide et les ions en solution :

$$\text{AgCl (s)} \quad = \quad \text{Ag}^+ \quad + \quad \text{Cl}^-.$$

La constante d'équilibre s'écrit $K_s(\text{AgCl}) = \left[\text{Ag}^+\right]\left[\text{Cl}^-\right] = 10^{-9,7}$ (à 298 K). De même lorsque le précipité Fe_2S_3(s) est présent, l'équilibre solide/espèces dissoutes fait intervenir les ions présents dans le solide et s'écrit :

$$\text{Fe}_2\text{S}_3\ \text{(s)} \quad = \quad 2\,\text{Fe}^{3+} \quad + \quad 3\,\text{S}^{2-}.$$

La constante d'équilibre s'exprime par $K_s(Fe_2S_3) = \left[Fe^{3+}\right]^2 \left[S^{2-}\right]^3 = 10^{-85}$ (à 298 K). Concernant les solides moléculaires, nous avons signalé que le diiode I_2(s) est engagé en solution aqueuse dans l'équilibre :

$$I_2\ (s) \quad = \quad I_2\ (aq).$$

La constante d'équilibre s'écrit alors $K_s(I_2) = \left[I_2(aq)\right] = 10^{-2,9}$ (à 298 K). L'acide benzoïque solide est pour sa part en équilibre avec une forme moléculaire solvatée selon :

$$Ph\text{COOH (s)} \quad = \quad Ph\text{COOH (aq)}.$$

La constante d'équilibre est donnée dans ce cas par $K_s(Ph\text{COOH}) = [Ph\text{COOH(aq)}] = 10^{-1,6}$ (à 298 K). En toute rigueur l'écriture de la constante d'équilibre K_s fait intervenir l'activité des ions en solution. Cette valeur est numériquement confondue avec la concentration exprimée en mol.L^{-1}. Notons enfin que lorsque l'équilibre de solubilisation traduit le passage en solution des ions présents dans le solide (ionique), la constante d'équilibre K_s est qualifiée de **produit de solubilité**.

Conditions d'existence du solide : Q et K_s

La difficulté des problèmes mettant en jeu le phénomène de précipitation provient du fait que la constante d'équilibre K_s n'est vérifiée que si le solide est **effectivement présent**. Ceci n'est pas toujours le cas : en particulier si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il est entièrement solubilisé et le solide n'est pas présent en solution (solution **non saturée**). Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse. Les concentrations intervenant dans l'expression de la constante d'équilibre K_s sont les concentrations *lorsque l'équilibre est réalisé*.

Le quotient de réaction (noté Q) prend une forme mathématique analogue à celle de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation mais fait intervenir les concentrations dans les conditions de calcul du quotient de réaction Q. Ainsi le quotient de réaction initial fait intervenir les concentrations initiales en ions introduits. Dans le cas du mélange d'ions Ag^+ et Cl^- en solution, le quotient de réaction initial correspondant au phénomène de précipitation de AgCl(s) s'écrit $Q = \left[Ag^+\right]_0 \left[Cl^-\right]_0$ avec $\left[Ag^+\right]_0$ et $\left[Cl^-\right]_0$, concentrations initiales en ions introduits.



Cette écriture ne présage en rien de l'existence ou non du précipité AgCl(s) mais elle conduit à énoncer un critère permettant de conclure.

Mise en évidence expérimentale du critère

Considérons une solution saturée en AgCl(s) (c'est-à-dire en présence d'un excès de solide AgCl(s)). Le produit de solubilité est vérifié, les ions Ag^+ et Cl^- sont en concentrations telles que $K_s(AgCl) = \left[Ag^+\right]_e \left[Cl^-\right]_e$ (concentrations à l'équilibre). Cette solution est filtrée puis diluée (la solution A est obtenue), les concentrations en ions ont diminué et $Q = \left[Ag^+\right]_0 \left[Cl^-\right]_0 < K_s$. Aucune existence de solide n'est constatée. Parallèlement une solution concentrée d'ions Ag^+ (associés à des contre-ions nitrate) est ajoutée dans la solution A, la concentration en ions argent augmente : Q, calculé avant réaction éventuelle prend

la forme $Q = \left[Ag^+\right]_0 \left[Cl^-\right]_0 > K_s$, une apparition du solide (blanc) est constatée (et a pour effet de diminuer la concentration des ions en solution afin de vérifier la constante d'équilibre K_s à l'équilibre). Ainsi le **critère** suivant est mis en évidence :

- Si $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide.
- Si $Q = K_s$: il y a équilibre solide/espèces en solution.
- Si $Q > K_s$: il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_s$.

1.2 Diagrammes d'existence/absence de solide

Considérons désormais des solides ioniques. En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase.

Des **diagrammes d'existence ou d'absence** sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur $pX = -\log[X]$ (avec X ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité. Tracer de tels diagrammes requiert un raisonnement toujours identique : **se placer à la limite de précipitation**, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance X et calculer la valeur de pX pour laquelle la première particule de précipité apparaît (et donc pour laquelle le produit de solubilité K_s est vérifié pour la première fois).

Exercice résolu

Diagramme d'existence du iodure d'argent

Tracer le diagramme d'existence du précipité AgI(s) gradué en $pI = -\log[I^-]$ à partir d'une solution de nitrate d'argent ($c_0 = 0{,}1$ mol·L^{-1}). Le pK_s de AgI(s) est égal à 15,2 à 298 K.

Réponse :

Imaginons que des ions iodure I^- sont ajoutés progressivement à la solution d'ions Ag^+ sans variation de volume ; au moment où la première particule de AgI(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié (et $[Ag^+] = 0{,}1$ mol·L^{-1}). Alors $10^{-15{,}2} = [I^-] \times 0{,}1$ d'où $pI = 14{,}2$. Le diagramme prend la forme présentée ci-après.

AgI(s) **existe** | Pas de précipité → pI
$Q > K_s$ | 14,2 | $Q < K_s$

Si $pI > 14{,}2$ le précipité n'existe pas ($[I^-]$ trop faible et $Q < K_s$) tandis que si $pI < 14{,}2$ le précipité existe ($Q > K_s$, la solution est saturée). Rappelons que les grandes valeurs de pI correspondent à des milieux pauvres en ions iodure I^-



Remarquons un point important : le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée (ici de la concentration en ions Ag^+), ce qui diffère des diagrammes de prédominance acido-basiques pour lesquels les frontières sont fixées indépendamment des solutions étudiées.

1.3 Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure

Définition et calcul

Définition

La solubilité d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité est exprimée en $mol{\cdot}L^{-1}$ ou de façon massique en $g{\cdot}L^{-1}$.

Un corollaire important de cette définition est souvent utilisé en pratique : si une solution ($V = 1$ L) est saturée, la quantité de solide passé en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée. Notons que la nature de la solution peut influer sur la valeur de la **solubilité**. Il convient alors de préciser clairement la solution dans laquelle la **solubilité** d'un solide est calculée. Envisageons le précipité $PbSO_4$(s) (de p$K_s = 7,8$) et le précipité PbI_2(s) (de p$K_s = 8,1$). Le but est de calculer dans les deux cas la **solubilité** du solide dans l'eau pure. Pour cela, supposons l'introduction de $PbSO_4$(s) d'une part et de PbI_2(s) d'autre part dans une solution de façon à obtenir une solution saturée et notons s la **solubilité** du solide dans chacun des deux cas. Réalisons un bilan : la **solubilité** correspond à l'avancement volumique de la réaction de solubilisation.

	$PbSO_4$(s)	=	Pb^{2+}	+	SO_4^{2-}
EI	excès		0		0
EF	excès		s		s

	PbI_2(s)	=	Pb^{2+}	+	$2\ I^-$
EI	excès		0		0
EF	excès		s		$2s$

Dans les deux cas le produit de solubilité doit être vérifié : $K_s(PbSO_4) = s^2$ d'où :

$$s = \sqrt{K_s(PbSO_4)} = 1{,}3.10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}.$$

De même $K_s(PbI_2) = s(2s)^2$ d'où :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s(PbI_2)}{4}} = 1{,}3.10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}.$$

Notons que l'action de l'eau sur l'ion sulfate (SO_4^{2-}, base faible) est ici négligée.



Cet exemple invite à la prudence : il convient de distinguer la solubilité et la constante d'équilibre K_s. Il ne faut pas simplement comparer des *valeurs numériques* des constantes pour déduire une relation entre solubilités ; la relation entre K_s et s dépend de la stœchiométrie de l'équilibre de solubilisation. $K_s(PbI_2) < K_s(PbSO_4)$ ici mais PbI_2(s) se révèle plus soluble dans l'eau pure que $PbSO_4$(s).

2 Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité

Nous nous préoccupons dans ce paragraphe de la solubilisation d'un solide (ionique) sous forme d'ions.

2.1 Exemple, mise en évidence

Reprenons le cas de AgCl(s). La **solubilité** dans l'eau pure est calculée à 298 K : $s = 1{,}3.10^{-5}$ mol·L^{-1}. Considérons désormais la dissolution du précipité AgCl(s) dans une solution contenant initialement une concentration $c_0 = 0{,}1$ mol·L^{-1} d'ions chlorure (Cl^- est un **ion commun** à la solution initiale et au précipité). En supposant une solution saturée en solide AgCl(s) et en notant s la **solubilité** de AgCl(s) (avancement volumique de la réaction de dissolution du solide) :

	AgCl (s)	=	Ag^+	+	Cl^-
EI	excès		0		c_0
EF	excès		s		$s + c_0$

Le précipité étant présent, le produit de solubilité est vérifié : à 298 K, $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8} = s(s+c_0)$ qui conduit à $s = 1{,}8.10^{-9}$ mol·L^{-1} (valeur très inférieure à la solubilité dans l'eau pure). De façon évidente, l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité a conduit à une **diminution de la solubilité du solide** : il s'agit de l'**effet d'ion commun**. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

2.2 Généralisation, loi de modération

Un **effet d'ion commun** est rencontré à chaque fois que l'un des ions intervenant dans l'équilibre de solubilité est apporté de façon extérieure. Supposons l'équilibre de précipitation réalisé :

$$A_pB_q\,(\text{s}) \quad = \quad p\,A^{n+} \quad + \quad q\,B^{m-}.$$

Si les ions A^{n+} ou B^{m-}sont apportés de façon extérieure, une **loi de modération** permet de comprendre que l'équilibre de solubilité est **déplacé** dans le sens de formation du précipité : $A_pB_q(\text{s})$ est formé plus facilement, sa solubilité diminue donc. Précisons la signification d'une **loi de modération**. Une **loi de modération** indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur d'ion commun, la position de l'équilibre est modifiée de façon à consommer cet ajout d'ions. Cette observation sera justifiée rigoureusement en deuxième année.

3 Intervention des réactions de complexation

La possibilité de complexation de l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de précipitation permet d'influer sur la solubilité du solide.

3.1 Existence de complexes

Un **complexe** est un édifice polyatomique formé d'un **centre métallique** souvent cationique autour duquel sont liés (coordonnés ou coordinés) des anions ou molécules appelés **ligands**. Ce sont souvent des doublets électroniques (doublets non liants) situés sur le ligand qui assurent la liaison métal/ligand. En notant M le centre métallique et L le ligand, la réaction traduisant la formation d'un complexe ML_n à partir du centre métallique et de chacun des ligands isolés correspond à la **réaction globale de formation**. Elle est notée :

$$M \quad + \quad n\,L \qquad = \qquad ML_n.$$

Il s'agit d'un équilibre chimique auquel est associée à une température donnée une constante d'équilibre β. Tous les participants à l'équilibre sont des espèces solubles. Ainsi :

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Il s'agit de la **constante globale de formation**. Ainsi l'équilibre correspondant à la formation globale du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ s'écrit :

$$Cu^{2+} \quad + \quad 4\,NH_3 \qquad = \qquad [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

La **constante globale de formation** s'écrit :

$$\beta = \frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4}$$

(en omettant toujours c° et en exprimant les concentrations en $mol{\cdot}L^{-1}$).


Traditionnellement la constante globale de formation d'un complexe possédant n ligands identiques est notée β_n. Dans le cas de l'exemple précédent β aurait pu être notée β_4.

De façon réciproque, la réaction traduisant la destruction d'un complexe en centre métallique et ligands isolés correspond à la **réaction globale de dissociation** :

$$ML_n \qquad = \qquad M \quad + \quad n\,L.$$

La constante d'équilibre est notée K_d (**constante globale de dissociation**) et s'écrit de façon évidente :

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta}.$$


La grandeur pK_d peut être rencontrée : $pK_d = -\log K_d = \log \beta$.

3.2 Mise en évidence expérimentale

Envisageons une solution contenant des ions argent Ag^+ dans laquelle des ions chlorure Cl^- sont ajoutés. La très faible solubilité de AgCl(s) explique qu'une très faible quantité d'ions chlorure Cl^- suffit à provoquer l'apparition du solide AgCl(s) (précipité blanc). Par ajout d'une solution concentrée d'ammoniac (NH_3), on constate la disparition du précipité blanc : en milieu ammoniacal, le solide est plus soluble. Cette observation est expliquée par l'intervention d'un phénomène de complexation s'accompagnant d'une **redissolution** du précipité. Ainsi lors de l'ajout des ions chlorure Cl^-, le précipité est apparu selon la réaction :

$$Ag^+ \quad + \quad Cl^- \qquad = \qquad AgCl\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \dfrac{1}{K_s} = 10^{9,7}$, mais lors de l'ajout d'ammoniac (rendant possible la formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$), le précipité subit une **redissolution** en complexe selon la réaction :

$$AgCl\ (s) \quad + \quad 2\ NH_3 \qquad = \qquad [Ag(NH_3)_2]^+ \quad + \quad Cl^-$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+)K_s(AgCl) = 10^{7,2}10^{-9,7} = 10^{-2,5}$. C'est le large excès d'ammoniac qui explique la redissolution du solide. **La possibilité de complexation permet d'accroître la solubilité d'un solide**. La complexation peut avoir lieu avec un ligand déjà présent dans le précipité et ajouté en excès ou, au contraire, avec un nouveau ligand. Deux exemples sont présentés.

- Complexation par un ion du précipité : préparation du réactif de NESSLER. Le réactif de NESSLER est préparé par ajout en excès d'une solution d'ions iodure I^- dans une solution d'ions mercure(II) (Hg^{2+}). Lors de l'ajout, il y a tout d'abord apparition du précipité rouge d'iodure de mercure selon :

$$Hg^{2+} \quad + \quad 2\ I^- \qquad = \qquad HgI_2\ (s),$$

mais en versant les ions iodure I^- en excès, une redissolution du précipité est observée selon :

$$HgI_2\ (s) \quad + \quad 2\ I^- \qquad = \qquad [HgI_4]^{2-}.$$

La solution redevient limpide.



Notons que le réactif de NESSLER ainsi préparé permet d'identifier l'ammoniac NH_3 (gazeux ou en solution) ainsi que l'ion ammonium NH_4^+ par formation de plusieurs complexes associant un centre métallique mercurique et des ligands iodure I^- et ammoniac NH_3.

- Complexation par un ligand extérieur : préparation du réactif de TOLLENS. Le réactif de TOLLENS, quelquefois qualifié de nitrate d'argent ammoniacal, est préparé par addition d'ammoniac à une solution contenant des ions argent Ag^+ (solution de nitrate d'argent) : il y a alors précipitation de l'hydroxyde d'argent selon :

$$Ag^+ \quad + \quad HO^- \qquad = \qquad AgOH\ (s) \qquad \text{(en réalité } Ag_2OH_2O\ (s))$$

manifestée par l'apparition d'un trouble de la solution (ceci est dû au caractère *basique* de l'ammoniac). Un excès d'ammoniac permet de redissoudre le précipité selon :

$$AgOH\,(s) \quad + \quad 2\,NH_3 \quad = \quad HO^- \quad + \quad [Ag(NH_3)_2]^+.$$

La solution redevient limpide (ceci est alors dû aux propriétés *complexantes* de l'ammoniac).


Notons que le réactif de TOLLENS permet d'identifier la présence de la fonction aldéhyde (rôle réducteur des aldéhydes) par formation d'un *miroir d'argent* (l'argent (I) est réduit en argent métallique).

3.3 Généralisation, écriture de la réaction prépondérante

La possibilité de complexation accroît la solubilité d'un solide. La **réaction prépondérante de redissolution** est établie en écrivant d'une part l'équilibre de solubilité du solide fournissant les ions constitutifs en solution, et d'autre part la réaction de complexation de l'un des ions constitutifs du solide. L'équation-bilan de la réaction prépondérante est obtenue en sommant ces deux équations. On parle de **réaction prépondérante généralisée**. Ainsi dans le cas de la redissolution de AgCl(s), le solide est engagé dans l'équilibre de solubilité :

$$AgCl\,(s) \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad Cl^-$$

de constante d'équilibre K_s et l'ion Ag^+ est susceptible de réagir avec l'ammoniac NH_3 selon :

$$Ag^+ \quad + \quad 2\,NH_3 \quad = \quad [Ag(NH_3)_2]^+$$

de constante d'équilibre β_2. Une nouvelle espèce chimique (l'ammoniac NH_3) assure le passage en solution d'un des ions du solide (Ag^+ sous forme $[Ag(NH_3)_2]^+$). Comme $\beta_2 \gg K_s$, l'ion Ag^+ est une espèce en très faible quantité dans le milieu (excès d'ammoniac), le processus chimique est décrit par la somme des deux équations :

$$AgCl\,(s) \quad + \quad 2\,NH_3 \quad = \quad [Ag(NH_3)_2]^+ \quad + \quad Cl^-$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2 K_s$. Il s'agit de la **réaction prépondérante de redissolution du précipité**, un bilan de matière sur cet équilibre permet de résoudre les exercices portant sur les phénomènes de redissolution. De façon générale, si un processus (complexation ici) permet de consommer l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité, une loi de modération permet de comprendre le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation des espèces dissoutes. Ainsi la solubilité est augmentée.

3.4 Application : solubilité en milieu complexant

Le but de cette application est de calculer la **solubilité** du solide AgCl(s) dans une solution concentrée d'ammoniac (de concentration $c_0 = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le p$K_s$ de AgCl(s) est fourni à 298 K : 9,7. Par ailleurs l'ion Ag^+ forme avec l'ammoniac NH_3 le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ (avec la constante globale de formation $\beta_2 = 10^{7,2}$). Il convient ici de traduire la réaction de

solubilisation du solide dans le milieu complexant. La **réaction prépondérante** traduisant la dissociation de AgCl(s) en milieu ammoniacal s'écrit :

$$AgCl\,(s) \quad + \quad 2\,NH_3 \quad = \quad [Ag(NH_3)_2]^+ \quad + \quad Cl^-$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2 K_s$. La solubilité en milieu ammoniacal correspond à l'avancement volumique de cette réaction. Ainsi le bilan fournit :

	$AgCl\,(s)$	+	$2\,NH_3$	=	$[Ag(NH_3)_2]^+$	+	Cl^-
EI	excès		1		0		0
EF	excès		$1-2s$		s		s

Par conséquent :

$$\beta_2 K_s = \frac{s^2}{(1-2s)^2} = 10^{-2,5}$$

Application numérique : $s = 5{,}1.10^{-2}$ mol·L^{-1} (plus importante que dans l'eau pure !).

Un éventuel complexe $[Ag(NH_3)]^+$ n'est pas évoqué car il s'agit d'un complexe de faible stabilité. La concentration en complexe $[Ag(NH_3)]^+$ est infiniment faible.

3.5 Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution

Dans une solution de volume $V = 1$ L est ajouté AgCl(s) (10^{-3} mol). Quelle quantité de matière en ammoniac faut il ajouter pour voir disparaître le précipité ? Il est facile de vérifier que le précipité de AgCl(s) est effectivement présent de façon initiale : en supposant le composé dissocié en ions Ag^+ et Cl^-, le calcul du quotient de réaction $Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 = 10^{-3}.10^{-3} = 10^{-6}$ fournit une valeur supérieure à $K_s = 10^{-9,7}$. Il y a précipitation. L'ajout d'ammoniac provoque une redissolution du précipité par formation de complexe. Écrivons la **réaction prépondérante de redissolution** :

$$AgCl\,(s) \quad + \quad 2\,NH_3 \quad = \quad [Ag(NH_3)_2]^+ \quad + \quad Cl^-$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2 K_s = 10^{-2,5}$. Soit x la quantité de matière en ammoniac ajoutée lors de la disparition de la dernière particule de précipité, réalisons un bilan de matière sur la réaction prépondérante de redissolution (bilan en quantité de matière) en notant $n_0 = 10^{-3}$ mol :

	$AgCl\,(s)$	+	$2\,NH_3$	=	$[Ag(NH_3)_2]^+$	+	Cl^-
EI	n_0		x		0		0
EF	≈ 0		$x-2n_0$		n_0		n_0

Au moment où la dernière particule de solide disparaît la constante d'équilibre est encore vérifiée :

$$\beta_2 K_s = 10^{-2,5} = \frac{n_0^2}{(x-2n_0)^2} = \frac{10^{-6}}{(x-2.10^{-3})^2}$$

car $V = 1$ L. *Application numérique* : $x = 2.10^{-2}$ mol.

4 Influence du pH sur la solubilité

Lorsque l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité manifeste des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

4.1 Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée

Considérons un équilibre de solubilité, noté simplement :

$$A\,(\mathrm{s}) \quad = \quad B \;+\; C.$$

Imaginons que B soit une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions H^+, le pH diminue et B est consommé par la réaction acido-basique :

$$B \;+\; \mathrm{H}^+ \quad = \quad B\mathrm{H}^+.$$

Une **loi de modération** appliquée à l'équilibre de solubilité permet de comprendre que l'équilibre soit déplacé dans le sens de formation des espèces dissoutes. En effet, la consommation de l'espèce B déplace l'équilibre de solubilisation du solide A vers la droite : la solubilité de A(s) augmente si le pH diminue (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes). De façon réciproque, si on envisage une substance B acide, c'est une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde HO^- par exemple) qui provoquera la disparition de B et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de A(s)). Considérons par exemple B espèce basique, l'action de l'acide H^+ sur le solide A(s) peut être écrite en utilisant une **réaction prépondérante généralisée**. Le solide A(s) est engagé dans l'équilibre :

$$A\,(\mathrm{s}) \quad = \quad B \;+\; C$$

de constante d'équilibre K_s, tandis que le composé B réagit sur l'ion H^+ selon :

$$B \;+\; \mathrm{H}^+ \quad = \quad B\mathrm{H}^+$$

de constante d'équilibre K_T°. Si $K_T^\circ \gg K_s$, le composé B est *a priori* en très faible quantité dans le milieu et le processus chimique est souvent décrit par la réaction :

$$A\,(\mathrm{s}) \;+\; \mathrm{H}^+ \quad = \quad B\mathrm{H}^+ \;+\; C$$

de constante d'équilibre $K_sK_T^\circ$.

4.2 Exemples

Solubilité de $AgCH_3COO$(s)

Il s'agit d'un premier exemple d'exercice classique, à traiter en utilisant toujours le même raisonnement. Le but est ici d'exprimer la **solubilité** s de $AgCH_3COO$(s) en fonction de $[H_3O^+]$, puis de distinguer deux cas limites (dits cas *asymptotiques*) pour exprimer très simplement :

$$\mathrm{p}s = -\log s = f(\mathrm{pH}).$$

Le pK_s de $AgCH_3COO(s)$ est égal à 2,7 (à 298 K) et le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est égal à 4,8 (à 298 K). La difficulté dans l'expression de s réside en ce que l'ion CH_3COO^- manifeste des propriétés basiques et peut donc se retrouver en solution sous forme protonée CH_3COOH.

Étape 1 : exprimer la solubilité s de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en $AgCH_3COO(s)$, la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions Ag^+ d'une part et sous forme acétique (CH_3COO^- *et* CH_3COOH) d'autre part. Ainsi :

$$s = [Ag^+] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-].$$

Étape 2 : utiliser les constantes d'équilibre K_s et K_A pour exprimer $s(h)$:

$$K_s = [CH_3COO^-][Ag^+] \qquad \text{et donc :} \qquad [CH_3COO^-] = \frac{K_s}{s}.$$

En utilisant :

$$K_A = \frac{h[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad \text{il vient :} \qquad K_A = \frac{hK_s}{s\left(s - \frac{K_s}{s}\right)}$$

et donc finalement :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A}h + K_s}.$$

Il est possible de simplifier le problème en envisageant deux domaines de pH : ainsi si pH > p$K_A + 1$, $[CH_3COOH] \ll [CH_3COO^-]$, l'équilibre de solubilité s'écrit :

$$AgCH_3COO\,(s) \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad CH_3COO^-$$

et donc $s \approx [CH_3COO^-]$. Il vient alors en utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{K_s} \qquad \text{et donc :} \qquad ps = \frac{1}{2}\text{p}K_s = 1{,}35.$$

Si pH < p$K_A - 1$, $[CH_3COOH] \gg [CH_3COO^-]$, l'équilibre de solubilité s'écrit :

$$AgCH_3COO\,(s) \quad + \quad H^+ \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad CH_3COOH$$

et donc $s \approx [CH_3COOH]$. En utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A}h} \qquad \text{et donc :} \qquad ps = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \text{p}K_A) + \frac{1}{2}\text{pH}.$$

Ces deux droites constituent le tracé asymptotique de p$s = f$(pH). Notons que pour des valeurs de pH comprises entre p$K_A - 1 = 3{,}8$ et p$K_A + 1 = 5{,}8$ l'évolution p$s = f$(pH) n'est

pas affine (il convient alors d'utiliser la relation exacte tenant compte à la fois de l'ion éthanoate CH_3COO^- et de l'acide éthanoïque CH_3COOH). L'évolution observée est présentée à la figure 8.1.

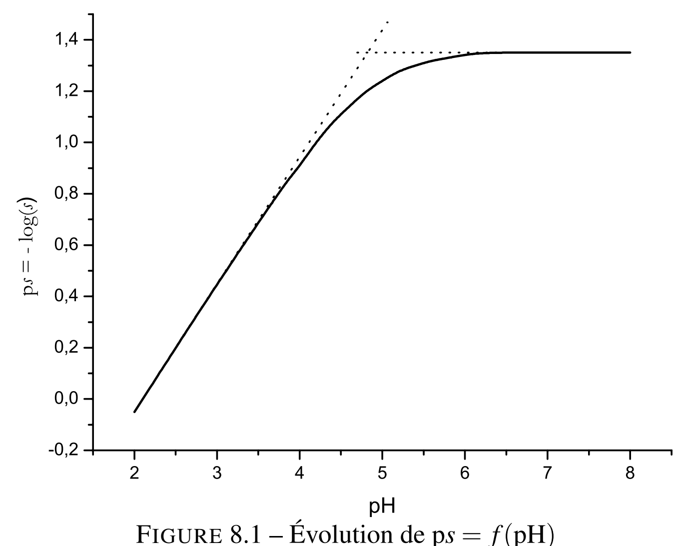


FIGURE 8.1 – Évolution de $\text{p}s = f(\text{pH})$

L'anion présent est basique : la solubilité augmente lorsque le pH diminue.



Notons le point important suivant : il est possible d'interpréter ce graphe en distinguant trois domaines. Si pour un pH donné la concentration c en espèces dissoutes (en ions Ag^+ ou en espèces acétiques CH_3COOH ou CH_3COO^-) est telle que $\text{p}c > \text{p}s$ (nous sommes au-dessus de la courbe), la solution n'est pas saturée, le solide n'existe pas. Si la concentration c est telle que $\text{p}s = \text{p}c$, la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité. Le domaine situé au-dessous de la courbe est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique.



Si la courbe $\text{p}s = f(\text{pH})$ est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre K_s et K_A par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

Solubilité des carbonates

De façon similaire, envisageons la **solubilité** du carbonate de calcium (calcaire) $CaCO_3$(s) en fonction du pH. Le $\text{p}K_s$ de $CaCO_3$(s) est égal à 8,3 à 298 K. Les constantes d'acidité des couples HCO_3^-/CO_3^{2-} et H_2CO_3/HCO_3^- valent respectivement $K_{A2} = 10^{-10,3}$ et $K_{A1} = 10^{-6,4}$ (à 298 K). Le but est d'exprimer $s(h)$ puis, en précisant les domaines de pH, de rechercher des domaines affines pour la variation de $\text{p}s = f(\text{pH})$.

Étape 1 : exprimer la solubilité s de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en $CaCO_3$(s), la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions Ca^{2+} d'une part et sous forme carbonique (CO_3^{2-}, HCO_3^- et H_2CO_3) d'autre part. Ainsi :

$$s = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3].$$

Étape 2 : utiliser la constante d'équilibre K_s et les constantes d'acidité pour exprimer $s(h)$. La méthode utilisée est identique à celle employée pour $AgCH_3COO$(s) : la concentration en ions carbonate s'exprime à l'aide de la constante d'équilibre K_s par :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{K_s}{s}.$$

Les concentrations $[HCO_3^-]$ et $[H_2CO_3]$ peuvent s'écrire en fonction de $[CO_3^{2-}]$, h et des constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2}. Il vient alors le résultat :

$$s = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = \sqrt{K_s\left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}\right)}.$$

Il est possible de simplifier le problème en envisageant trois domaines de pH.
Si $\text{pH} > \text{p}K_{A2} + 1$, alors l'équilibre de solubilité s'écrit :

$$CaCO_3\text{ (s)} \quad = \quad Ca^{2+} \quad + \quad CO_3^{2-}$$

et : $s \approx [CO_3^{2-}]$. Ainsi l'utilisation des constantes d'équilibre conduit à :

$$\text{p}s = \frac{1}{2}\text{p}K_s = 4,15.$$

Dans la zone de pH comprise entre $\text{p}K_{A2} - 1$ et $\text{p}K_{A1} + 1$ l'ion HCO_3^- prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :

$$CaCO_3\text{ (s)} \quad + \quad H_2O \quad = \quad Ca^{2+} \quad + \quad HCO_3^- \quad + \quad HO^-.$$

Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu basique (fournissant des ions HO^-) plutôt que l'écriture en milieu acide du type :

$$CaCO_3\text{ (s)} \quad + \quad H^+ \quad = \quad Ca^{2+} \quad + \quad HCO_3^-$$

à cause de la valeur du pH, compris entre 7,4 et 9,3.

Ainsi :

$$s \approx [HCO_3^-]$$

qui conduit après calcul à :

$$ps = \frac{1}{2}pH - 1.$$

De même, pour pH < pK_{A1} − 1, la forme H_2CO_3 prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :

$$CaCO_3\ (s) \quad + \quad 2\,H^+ \quad = \quad Ca^{2+} \quad + \quad H_2CO_3.$$


Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu acide à cause de la valeur du pH, inférieur à 5,4.

Ainsi :

$$s \approx [H_2CO_3] \quad \text{et par conséquent :} \quad ps = pH - 4,2.$$

L'évolution observée est présentée à la figure 8.2, notons que pour les zones proches des pK_A une seule espèce n'est pas prédominante, la variation n'y est donc pas affine.

La solubilité est minimale en p$s = 4,15$ et augmente si le pH diminue. Ceci est cohérent avec le comportement basique des ions CO_3^{2-}.

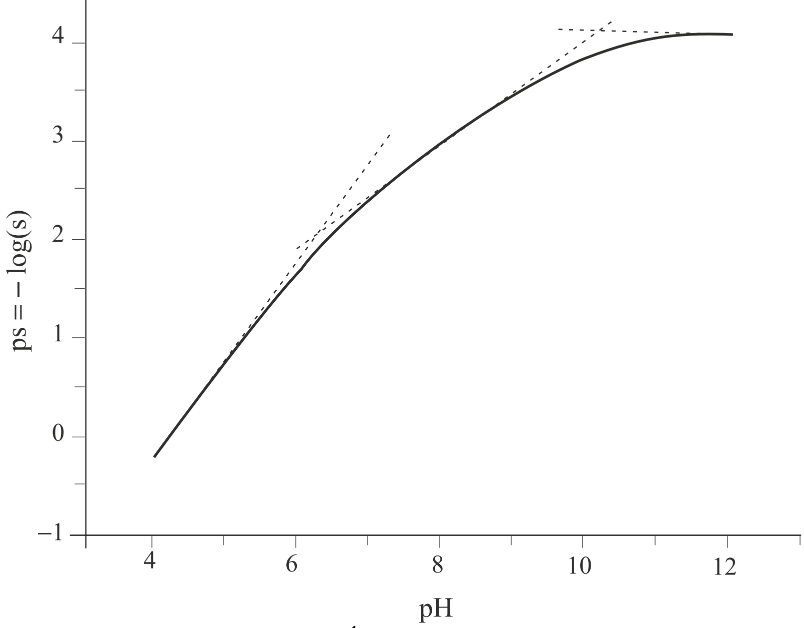


FIGURE 8.2 – Évolution de p$s = f(\text{pH})$


L'interprétation du graphe est possible. Soit c la concentration en espèces dissoutes (ions Ca^{2+} ou espèces carbonatées CO_3^{2-}, HCO_3^-,H_2CO_3) pour un pH donné, si p$c >$ ps la solution n'est pas saturée, le solide $CaCO_3$(s) n'existe pas. Si p$c =$ ps, alors il y a équilibre solide/espèces dissoutes, la solution est saturée. La situation p$c <$ ps est impossible, le domaine est parfois hachuré.


Si la courbe p$s = f$(pH) est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre K_s, K_{A1} et K_{A2} par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

4.3 Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères

Hydroxydes

Les **hydroxydes** métalliques (type $Fe(OH)_3$(s)) apparaissent pour des pH parfois acides. Il est possible de déterminer sur un axe gradué en pH le domaine d'existence du précipité.

Cadre de l'étude : hydroxydes amphotères

Certains hydroxydes solides tels $Al(OH)_3$(s), $Zn(OH)_2$(s), $Sn(OH)_2$(s) ou encore $Cd(OH)_2$(s) sont qualifiés d'**hydroxydes amphotères**. En effet ils manifestent à la fois un caractère acide et basique. Ainsi $Al(OH)_3$(s) possède un rôle basique dans la réaction :

$$Al(OH)_3\ (s) \quad + \quad 3\ H_3O^+ \qquad = \qquad Al^{3+} \quad + \quad 6\ H_2O$$

mais joue un rôle acide dans la réaction de formation du complexe $[Al(OH)_4]^-$ selon :

$$Al(OH)_3\ (s) \quad + \quad HO^- \qquad = \qquad [Al(OH)_4]^-.$$

Notons que si l'on dispose d'une solution d'ions Al^{3+} et si des ions hydroxyde HO^- sont ajoutés, le précipité $Al(OH)_3$(s) apparaît. Si des ions hydroxyde HO^- sont ajoutés en excès, le précipité est redissous par formation de complexe selon :

$$Al(OH)_3\ (s) \quad + \quad HO^- \qquad = \qquad [Al(OH)_4]^-.$$

Exercice résolu

pH limite d'existence de $Fe(OH)_3$(s)

Envisageons ainsi une solution limpide d'ions Fe^{3+} associés à des contre-ions nitrate NO_3^- (la concentration de la solution est égale à $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1}). Le pH est fixé par l'utilisation d'une solution tampon adéquate à la valeur pH $= 1,0$ (à 298 K). Une solution de soude est ajoutée (on néglige la variation de volume). Déterminer le pH limite d'existence du solide $Fe(OH)_3$(s) connaissant la valeur du pK_s associé à 298 K : p$K_s(Fe(OH)_3) = 38$. Exprimer la solubilité de $Fe(OH)_3$(s) en fonction du pH.

Réponse :

La première particule de précipité $Fe(OH)_3$(s) apparaît lorsque le produit de solubilité est vérifié : $K_s = 10^{-38} = [Fe^{3+}]\dfrac{K_e^3}{h^3}$ et donc : pH $= 2,0$. Le précipité apparaît dès pH $= 2,0$. Le diagramme d'existence prend la forme présentée ci-dessous.

Solution limpide
Fe^{3+} seul | $Fe(OH)_3$ (s) **existe**
——————+——————► pH
2,0

Pour pH > 2, la solubilité est définie par : $s = [Fe^{3+}] = \dfrac{K_s}{K_e^3}h^3$; ainsi : p$s = -\log\dfrac{K_s}{K_e^3} + 3$pH. La solubilité du solide augmente lorsque le pH diminue, ce qui est en accord avec la loi de modération. Au-dessous de pH $= 2,0$ la dissolution du solide est totale.

Diagramme d'existence du précipité d'hydroxyde amphotère

La situation est moins simple que dans le premier cas de diagramme d'existence étudié précédemment : le problème réside dans la **redissolution** possible du précipité en milieu basique (par ajout d'un excès d'ions hydroxyde HO^-). Le pK_s de $Al(OH)_3$(s) est égal à 32 et la constante globale de formation du complexe $[Al(OH)_4]^-$ est $\beta_4 = 10^{34}$.

Considérons le système contenant des ions Al^{3+} en milieu très acide (concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1}). Une solution contenant des ions hydroxyde HO^- est ajoutée sans variation de volume. Dans un premier temps l'introduction des ions hydroxyde se traduit par la formation du précipité $Al(OH)_3$(s) par la réaction quantitative :

$$Al^{3+} \quad + \quad 3\,HO^- \quad = \quad Al(OH)_3\ (s).$$

Si l'ajout de base est poursuivi, la redissolution du précipité est rendue possible selon la réaction :

$$Al(OH)_3\ (s) \quad + \quad HO^- \quad = \quad [Al(OH)_4]^-$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = K_s\beta_4 = 10^2$. Lorsqu'apparaît la première particule de solide $Al(OH)_3$(s), le produit de solubilité est vérifié, c'est-à-dire :

$$K_s = 10^{-32} = [Al^{3+}][HO^-]^3 = 10^{-2}\omega^3.$$

Il est possible de calculer le pH d'apparition du solide : pH = 4. Lorsque la dernière particule de solide disparaît, c'est-à-dire à un pH pour lequel l'équilibre de redissolution du solide $Al(OH)_3(s)$ vérifie une dernière fois une constante d'équilibre, il vient :

$$K_T^\circ = K_s\beta_4 = 10^2 = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{\omega} = \frac{10^{-2}}{\omega}.$$

Le pH vaut alors 10. Le diagramme d'existence du solide prend la forme présentée à la figure 8.3.

Solution limpide Al^{3+} majoritaire		$Al(OH)_3$ (s) **existe**		Solution limpide $[Al(OH)_4]^-$ majoritaire	pH
	4,0		10,0		

FIGURE 8.3 – Diagramme d'existence de $Al(OH)_3(s)$

Expression de *s*, tracé asymptotique

Entre pH = 4 et pH = 10, le solide $Al(OH)_3(s)$ est présent. Sa solubilité s'exprime par :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-].$$

En effet le solide passé en solution peut se retrouver sous forme d'ions Al^{3+} ou de complexes $[Al(OH)_4]^-$. Le produit de solubilité est vérifié, ainsi :

$$\left[Al^{3+}\right] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s}{K_e^3}h^3 \qquad \text{et} \qquad [[Al(OH)_4]^-] = K_s\beta_4\omega = \frac{K_s\beta_4K_e}{h}.$$

Finalement la solubilité s'exprime en fonction de h par :

$$s = \frac{K_s}{K_e^3}h^3 + \frac{K_s\beta_4K_e}{h}.$$

Le premier terme de cette somme est la contribution des ions Al^{3+} à la solubilité et le deuxième terme est la contribution des ions $[Al(OH)_4]^-$ à la solubilité.

Cette expression montre qu'il existe un pH (une valeur de h) pour lequel s est extrêmale (minimale). Cette valeur de h est calculée en annulant la dérivée première de la fonction $s(h)$:

$$\frac{ds}{dh} = 0 = \frac{3K_sh^2}{K_e^3} - \frac{K_s\beta_4K_e}{h^2}.$$

Application numérique : $h = 2{,}4.10^{-6}$ mol·L^{-1} et $pH_m = 5,6$. Un cas intéressant est rencontré lorsque :

$$s \approx [Al^{3+}] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s}{K_e^3}h^3$$

c'est-à-dire lorsque $[Al^{3+}] > 10[[Al(OH)_4]^-]$ (traduit par :

$$\frac{K_s}{K_e^3}h^3 > 10\frac{K_s\beta_4 K_e}{h}$$

qui conduit à pH $< 5,2$). Alors :

$$\text{p}s = 3\text{pH} - 10 \qquad \text{(évolution affine).}$$

De façon symétrique, si $[[Al(OH)_4]^-] > 10[Al^{3+}]$ alors :

$$s \approx [[Al(OH)_4]^-] \quad \text{et} \quad \text{p}s = 12 - \text{pH} \quad \text{(évolution affine).}$$

Cette situation est rencontrée lorsque :

$$\frac{K_s\beta_4 K_e}{h} > 10\frac{K_s}{K_e^3}h^3$$

qui conduit à pH$> 5,8$. L'évolution de p$s = f$(pH) prend donc la forme présentée à la figure 8.4 entre pH $= 4$ et pH $= 10$.

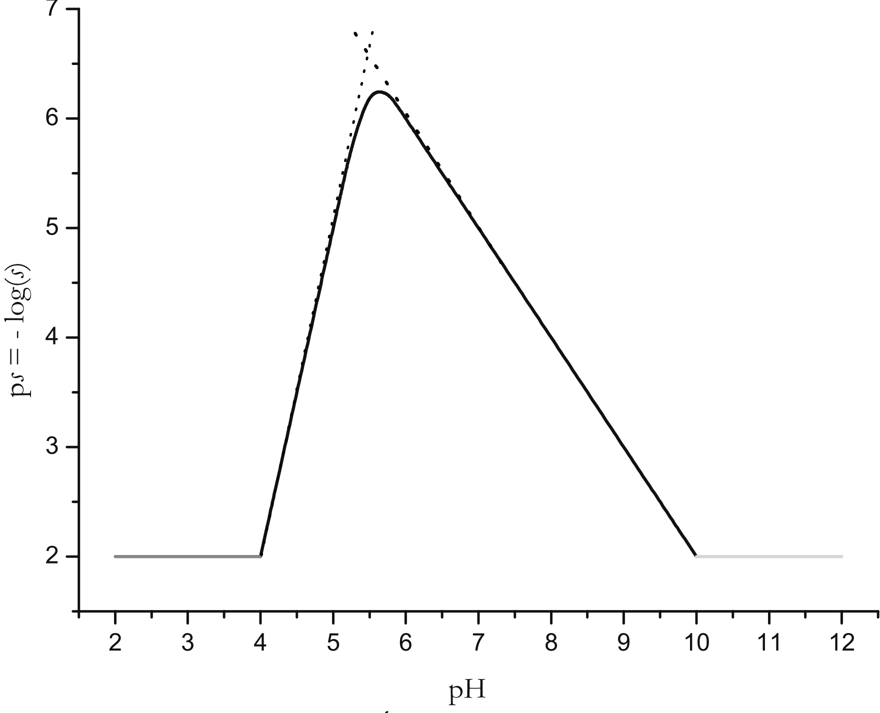


FIGURE 8.4 – Évolution de p$s = f$(pH)

Le **minimum de solubilité** est rencontré en pH $= 5,6$.

Entre pH = 5,2 et pH = 5,8 l'évolution n'est pas affine, il convient de considérer simultanément la présence de l'ion Al^{3+} et du complexe $[Al(OH)_4]^-$.



Notons que parler de solubilité d'un solide n'a de sens que si le solide est effectivement présent. Sur un tracé de p$s = f$(pH), les deux droites p$s = 2$ sont parfois ajoutées pour pH < 4 et pH > 10. Elles correspondent alors au cologarithme de la concentration en solution et cette valeur particulière est due au *choix* de travailler sur un système où la concentration a été fixée à 10^{-2} mol·L^{-1}.

5 Titrages par précipitation

5.1 Principe du titrage

La réaction utilisée pour réaliser le titrage est une réaction de précipitation. Envisageons l'exemple du titrage d'une solution de chlorure de sodium (Na^+Cl^-) de volume v_0 connu et de concentration c_0 à déterminer, par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+NO_3^-$) de concentration c_1 connue.

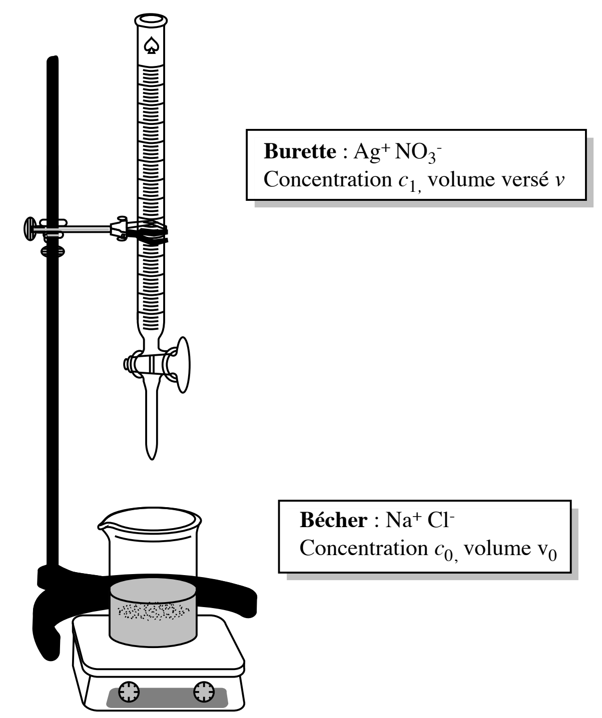


FIGURE 8.5 – Dispositif expérimental

La **réaction de titrage** s'écrit :

$$Ag^+ \quad + \quad Cl^- \quad = \quad AgCl\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \dfrac{1}{K_s} = 10^{9,7} \gg 1$.



Attention, il est facile de vérifier que le précipité de AgCl(s) apparaît dès la première goutte de titrant versée : si $v_0 = 10$ mL, $c_0 = 0{,}1$ mol·L^{-1} et $c_1 = 0{,}1$ mol·L^{-1}, la première particule de précipité apparaît après avoir versé $1{,}8.10^{-7}$ L de titrant (le produit de solubilité est alors vérifié). Ce volume est très inférieur au volume d'une goutte (de l'ordre de 0,05 mL), ce qui prouve l'apparition du précipité dès la première goutte de titrant versée.

L'**équivalence** est rencontrée lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, soit ici :

$$(n_{\mathrm{Ag^+}})_{\text{ajouté}} = (n_{\mathrm{Cl^-}})_{\text{initial}},$$

c'est-à-dire pour un volume v_{eq} de nitrate d'argent vérifiant la relation :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{\mathrm{eq}}.$$

Il est possible au cours de ce titrage, d'évaluer l'évolution de $\mathrm{pAg} = -\log\left[\mathrm{Ag^+}\right] = f(v)$ avec v volume de nitrate d'argent versé (voir plus loin).

5.2 Expression pAg $= f(v)$

L'évolution pAg $= f(v)$ est accessible expérimentalement de façon très simple (voir la détermination du point équivalent au paragraphe suivant).

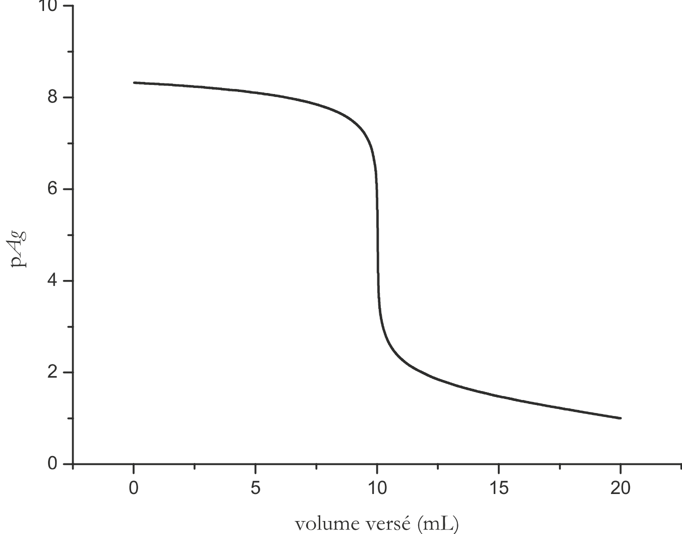


FIGURE 8.6 – Évolution de pAg $= f(v)$

- $v = 0$: en toute rigueur pAg n'est pas défini, mais dès la première goutte versée le précipité apparaît. Lors de l'apparition du précipité $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et $[Cl^-] = 0{,}1$ mol·L^{-1}, ainsi pAg $= 8,7$ à la première goutte de nitrate d'argent versée.
- $0 < v < v_{eq}$: il y a un excès d'ions chlorure Cl^- coexistant avec le précipité AgCl(s). Le produit de solubilité est vérifié, $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et :

$$[Cl^-] = \frac{c_0v_0 - c_1v}{v_0 + v} = \frac{c_1(v_{eq} - v)}{v_0 + v}.$$

  Ainsi :

$$pAg = pK_s + \log\left(\frac{c_1(v_{eq} - v)}{v_0 + v}\right).$$

- $v = v_{eq}$: la solution équivalente n'est formée que du précipité AgCl(s) engagé dans l'équilibre de solubilité :

$$AgCl\ (s) \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad Cl^-$$

  de constante d'équilibre K_s.

Alors $[Ag^+] = [Cl^-] = \varepsilon$, $\varepsilon = \sqrt{K_s}$ et pAg $= 4,85$.

- $v > v_{eq}$: les ions Ag^+ sont versés en excès (en négligeant la très faible dissociation du précipité), ainsi :

$$[Ag^+] = \frac{c_1\left(v - v_{eq}\right)}{v_0 + v}$$

  et :

$$pAg = -\log\left(\frac{c_1\left(v - v_{eq}\right)}{v_0 + v}\right).$$

L'allure de la courbe pAg $= f(v)$ est présentée à la figure 8.6, l'équivalence est marquée par une **forte variation de pAg**.

5.3 Détermination du point équivalent, suivi du titrage

Nous devons impérativement distinguer la **réaction de titrage** de la méthode utilisée pour mettre en évidence le **point équivalent**. La réaction de titrage étudiée ici est une réaction de **précipitation**, mais il est possible d'utiliser des propriétés rédox (potentiométrie, électrodes sélectives) ou encore conductimétriques afin de suivre la progression du titrage et de localiser le point équivalent. Retenons qu'il n'est pas du tout indispensable pour rencontrer un suivi rédox d'utiliser une réaction de titrage engageant elle-même un échange électronique.

Potentiométrie

Comme ceci sera développé dans le chapitre suivant, le potentiel E_{Ag} d'une électrode d'argent est sensible à la concentration en ions Ag^+. La dépendance du potentiel avec la concentration prend la forme :

$$E = C^{te} + 0,06 \log[Ag^+]$$

à 298 K. La différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de référence (de potentiel E constant) s'écrit sous la forme :

$$\Delta E = K + 0,06 \log[Ag^+]$$

avec K et ΔE en V. La grandeur ΔE est accessible expérimentalement par lecture sur un voltmètre relié entre une électrode d'argent et une électrode de référence plongées dans le bécher de titrage. La valeur de K ne dépend que du choix de l'électrode de référence, sa valeur est connue de l'expérimentateur. Il est donc possible de déterminer le pAg de la solution en chaque point du titrage en appliquant la relation :

$$\text{pAg} = \frac{K - \Delta E}{0,06}.$$

Ainsi pAg est une valeur expérimentale, la courbe $\text{pAg} = f(v)$ peut être tracée au laboratoire.

Colorimétrie : méthode de MOHR

La méthode consiste à employer un indicateur coloré. Cet indicateur est un ion susceptible de fournir un précipité coloré avec l'ion Ag^+, mais un précipité formé à la fin du titrage (lorsque tous les ions chlorure ont réagi).

Dans la méthode de MOHR, ce sont les ions chromate CrO_4^{2-} qui sont utilisés, ils forment le précipité Ag_2CrO_4(s) de couleur rouge. Au cours du titrage, le précipité AgCl(s) est formé le premier selon la réaction :

$$Ag^+ \quad + \quad Cl^- \quad = \quad AgCl\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \dfrac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{9,7}$. Lors de l'ajout d'excès d'ions Ag^+, le solide Ag_2CrO_4(s) est formé selon :

$$Ag^+ \quad + \quad \frac{1}{2}\, CrO_4^{2-} \quad = \quad \frac{1}{2}\, Ag_2CrO_4\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = \dfrac{1}{\sqrt{K_s(Ag_2CrO_4)}} = 10^6$. L'indicateur coloré est d'autant plus adapté que son changement de couleur intervient proche du point équivalent. Dans le cas présent la valeur de pAg au point équivalent est donnée par $\text{pAg} = 4,85$. Nous vérifions que pour une concentration initiale en ions chromate voisine de 5.10^{-3} mol·L^{-1}, le précipité Ag_2CrO_4(s) apparaît dès que $\text{pAg} < -\log\sqrt{\dfrac{10^{-12}}{5.10^{-3}}} = 4,85$. L'indicateur coloré est alors tout à fait adapté à la détection du point équivalent.

Notons ici qu'une bonne détection du point équivalent nécessite un contrôle de la quantité d'indicateur coloré introduite, ce qui constitue un point faible de cette technique de détection du point équivalent.

Conductimétrie

La mesure de l'évolution de la conductivité en fonction du volume ajouté $\sigma = f(v)$ permet de suivre le titrage de la solution de chlorure de sodium par le nitrate d'argent. Ainsi pour $v < v_{\text{eq}}$ les ions chlorure Cl^- sont remplacés dans le bécher par les ions nitrate NO_3^-. Les deux conductivités ioniques molaires équivalentes limites étant du même ordre de grandeur, la conductivité reste quasi constante (légère diminution). Pour $v > v_{\text{eq}}$ les ions argent Ag^+ et nitrate NO_3^- sont ajoutés en excès, la conductivité augmente. En négligeant la dilution les évolutions sont affines et $\sigma = f(v)$ prend la forme présentée à la figure 8.7.

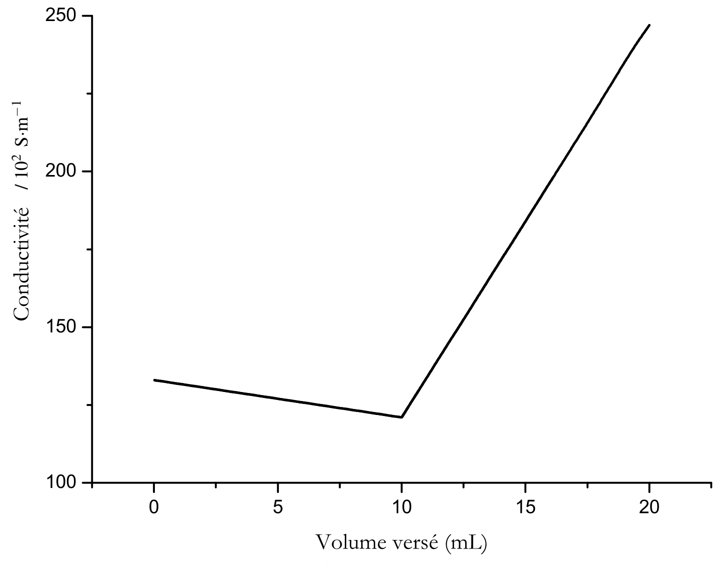


FIGURE 8.7 – Évolution de $\sigma = f(v)$

L'équivalence est repérée par la **rupture de pente**.

Remarquons que si la dilution n'est pas négligeable, c'est la conductivité corrigée $\sigma_{\text{corr}} = \sigma \dfrac{v + v_0}{v_0}$ qui présente des portions affines.

Indicateurs d'adsorption, méthode de FAJANS

Un indicateur d'**adsorption** est un composé (organique) qui tend à s'**adsorber** (c'est-à-dire se fixer à la surface) du solide lors d'un titrage par précipitation. Dans le cas le plus favorable le phénomène d'adsorption a lieu au voisinage du point équivalent, s'accompagnant d'un changement de couleur. La fluorescéine est l'indicateur d'adsorption utilisé à l'occasion du titrage des ions chlorure par les ions argent Ag^+. Au début du titrage des ions chlorure, les particules solides de AgCl(s) sont chargées négativement en raison de l'adsorption d'ions chlorure à la surface du solide. Les anions provenant de la fluorescéine (qui se dissocie dans l'eau en anion fluorescéinate) restent alors dans la solution et sont repoussées par les par-

ticules solides de chlorure d'argent : la solution est de couleur jaunâtre. Au-delà du point équivalent, les particules solides de AgCl(s) sont chargés positivement en raison de l'adsorption d'ions Ag^+ à la surface du solide. Les anions fluorescéinate sont attirés par le solide : une coloration rouge apparaît, elle est caractéristique de la formation de fluorescéinate d'argent dans la fine couche de liquide qui entoure le solide (couche superficielle). Cette méthode se révèle rapide et fiable.

5.4 Méthode de VOHLARD

Une autre méthode peut être utilisée pour titrer les ions halogénure comme les ions chlorure Cl^-, il s'agit de la méthode de VOHLARD. Elle consiste à ajouter un large excès d'ions argent Ag^+ dans une solution contenant l'ion halogénure de ce fait totalement précipité en AgX(s). L'excès d'ions argent Ag^+ versé est titré par une solution d'ions thiocyanate SCN^- selon la réaction de précipitation :

$$Ag^+ \quad + \quad SCN^- \qquad = \qquad AgSCN\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{12}$. L'équivalence de ce deuxième dosage est repérée par un ajout d'ions Fe^{3+} qui forment un complexe rouge $[FeSCN]^{2+}$ dès que les ions thiocyanate SCN^- sont versés en excès (la teinte rouge est sensible dès que $[FeSCN]^{2+}$ est de l'ordre de 10^{-5} mol·L^{-1}). Ce type de titrage consistant à verser un excès de titrant puis à estimer l'excès versé par un deuxième titrage est qualifié de **titrage en retour**.

5.5 Titrage de mélanges

Mélange iodure/chlorure

Il est possible de titrer par précipitation des mélanges, en utilisant plusieurs réactions successives. C'est par exemple le cas du titrage d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- (concentration c_2) et des ions iodure I^- (concentration c_1) pour un volume de solution noté v_0. La solution titrante contient des ions Ag^+ susceptibles de former un précipité avec les ions chlorure Cl^- (AgCl(s)) et avec les ions iodure I^- (AgI(s)). Soit v le volume ajouté et c la concentration de la solution titrante. Notons le résultat important suivant : **sur une courbe de titrage, l'apparition ou la disparition d'un précipité est manifestée par l'apparition d'un point anguleux.** Le titrage du mélange précédent est un titrage successif, les premiers ions titrés sont les ions iodure I^-. En effet c'est la valeur de K_s(AgI) qui est atteinte la première. Les réactions de titrage s'écrivent :

$$Ag^+ \quad + \quad I^- \qquad = \qquad AgI\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_{T,1}^\circ = \dfrac{1}{K_s(\text{AgI})} = 10^{16,1}$ puis :

$$Ag^+ \quad + \quad Cl^- \qquad = \qquad AgCl\ (s)$$

de constante d'équilibre $K_{T,2}^\circ = \dfrac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{9,7}$. Le graphe pAg $= f(v)$ avec v volume de solution titrante ajouté manifeste **deux sauts** de pAg et l'existence d'un **point anguleux**

pour $v \approx v_{eq1}$ (premier volume équivalent). Ce point indique l'apparition du solide AgCl(s), nouveau précipité. L'évolution est représentée à la figure 8.8.

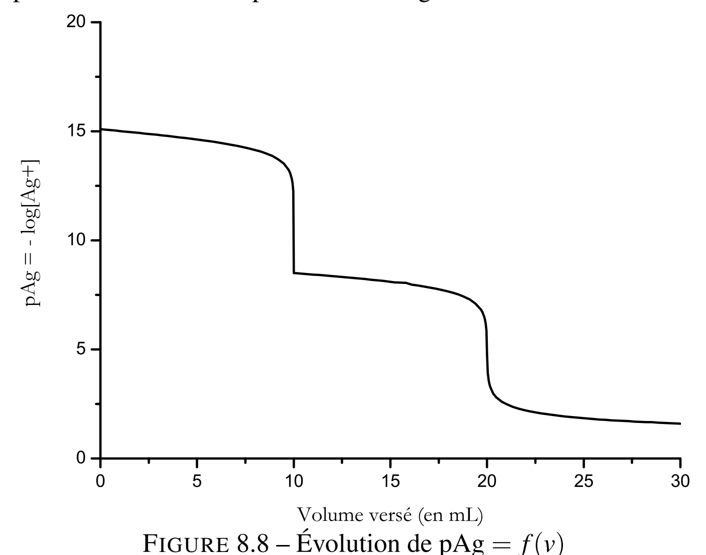


FIGURE 8.8 – Évolution de pAg $= f(v)$

Les relations aux équivalences s'écrivent :

$$(n_{I^-})_{initial} = (n_{Ag^+})_{eq1} \qquad \text{et donc :} \qquad c_1 v_0 = c v_{eq1}$$

et :

$$(n_{I^-})_{initial} + (n_{Cl^-})_{initial} = (n_{Ag^+})_{eq2} \qquad \text{et donc :} \qquad (c_1 + c_2)v_0 = c v_{eq2}$$

ou encore :

$$c_2 v_0 = c(v_{eq2} - v_{eq1}).$$

Il est possible d'exprimer pAg $= f(v)$.

- Pour $0 < v < v_{eq1}$ le dosage des ions iodure I^- est réalisé, le produit de solubilité de AgI(s) est vérifié (le précipité apparaît dès la première goutte versée). Ainsi :

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

avec :

$$[\text{I}^-] = \frac{c_1 v_0 - cv}{v + v_0}$$

et donc :

$$\text{pAg} = \text{p}K_s(\text{AgI}) + \log\left(\frac{c_1 v_0 - cv}{v + v_0}\right).$$

- Pour $v_{eq1} < v < v_{eq2}$, le dosage des ions chlorure Cl^- est réalisé. En supposant la dissociation de AgI(s) négligeable, pAg est imposé par la dissociation de AgCl(s). Le produit de solubilité de AgCl(s) est vérifié :

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

avec :

$$[Cl^-] = \frac{c_2 v_0 - c(v - v_{eq1})}{v + v_0} = \frac{c(v_{eq2} - v)}{v + v_0}$$

et :

$$pAg = pK_s(AgCl) + \log\left(\frac{c(v_{eq2} - v)}{v + v_0}\right).$$

- Pour $v > v_{eq2}$ les ions argent Ag^+ sont versés en excès :

$$pAg = -\log\left(\frac{c(v - v_{eq2})}{v + v_0}\right)$$

en négligeant la faible dissociation des précipités.

5.6 Titrage du mélange H_3O^+/Mg^{2+}

Il est possible de réaliser le titrage de mélanges associant plusieurs types de réactions (acido-basicité, précipitation...). Réalisons ainsi le titrage d'une solution de volume $v_0 = 10$ mL contenant les ions oxonium H_3O^+ (concentration 0,1 mol·L^{-1}) et les ions magnésium Mg^{2+} (concentration 0,1 mol·L^{-1}) par une solution titrante contenant les ions hydroxyde HO^- à la concentration 0,1 mol·L^{-1}. L'évolution présentée à la figure 8.9 est obtenue pour $pH = f(v)$ avec v volume de titrant ajouté.

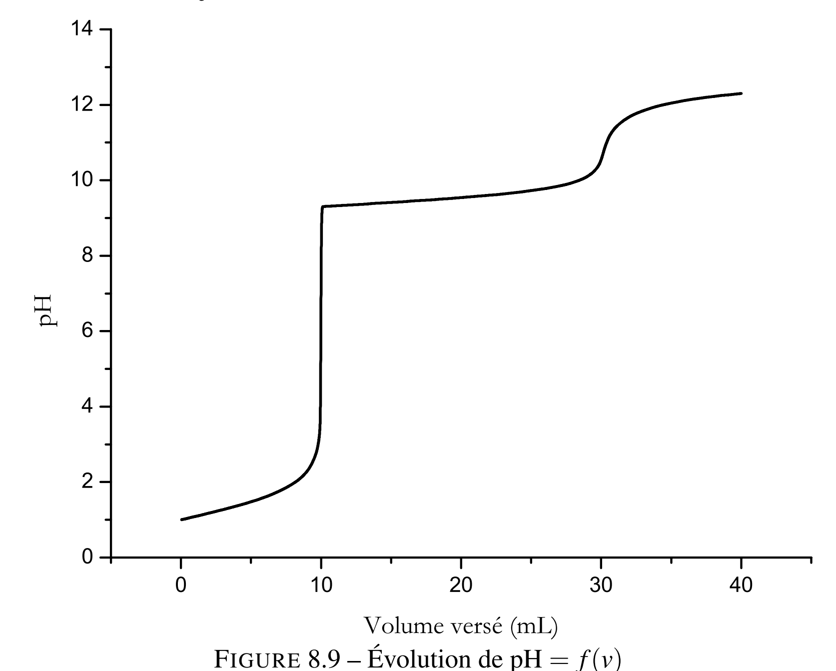


FIGURE 8.9 – Évolution de $pH = f(v)$

Ce résultat est expliqué par le titrage successif des ions H_3O^+ (réaction acido-basique) et Mg^{2+} (réaction de précipitation) selon :

$$H_3O^+ \quad + \quad HO^- \quad = \quad 2\,H_2O$$

de constante d'équilibre $K^\circ_{T,1} = 10^{14}$ suivie de la réaction :

$$\frac{1}{2}\,Mg^{2+} \quad + \quad HO^- \quad = \quad \frac{1}{2}\,Mg(OH)_2\ (s)$$

de constante d'équilibre :

$$K^\circ_{T,2} = \frac{1}{\sqrt{K_s(Mg(OH)_2)}} = 3,2.10^5.$$

Remarquons l'existence d'un **point anguleux** témoignant de l'apparition du précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$(s). En ce point, le produit de solubilité du précipité est vérifié pour la première fois (remarque utile dans les exercices cherchant à déterminer un produit de solubilité à partir d'une courbe expérimentale pH $= f(v)$).

6 Mise en œuvre expérimentale

Nous réalisons à l'occasion de cette mise en œuvre expérimentale le titrage d'une solution contenant un mélange d'ions H_3O^+ et d'ions aluminium Al^{3+} par une solution de soude Na^+HO^-. Le titrage est suivi par pHmétrie et permet, outre une détermination de concentrations inconnues, de vérifier la valeur numériques de certaines grandeurs thermodynamiques (constantes d'équilibre).

6.1 Protocole et résultats expérimentaux

Dans une fiole jaugée de 25,0 mL (verrerie de classe A) nous introduisons 0,94 g de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3,9H_2O$ ($M = 375$ g·mol^{-1}), pesé par une balance dont la précision est donnée par $\Delta m = 0{,}01$ g. Le volume est complété par approximativement 20,0 mL d'eau et quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le volume est ensuite ajusté à $V_0 = 25{,}0$ mL. La concentration en ions Al^{3+} est notée c_0. Parallèlement la soude à la concentration $c = 1{,}0$ mol·L^{-1} est préparée puis placée dans la burette.

Les 25,0 mL de la solution de nitrate d'aluminium sont titrés en ajoutant progressivement 15 mL de la soude (utilisation d'une burette de classe A graduée en 0,1 mL). Un pHmètre préalablement étalonné permet de suivre l'évolution du pH en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat présenté à la figure 8.10 est obtenu. Nous notons l'apparition d'un solide pour un volume de titrant versé voisin de $V = 2{,}5$ mL. Ce solide disparaît de la solution, qui redevient donc limpide, pour un volume de titrant voisin de $V = 12{,}0$ mL.

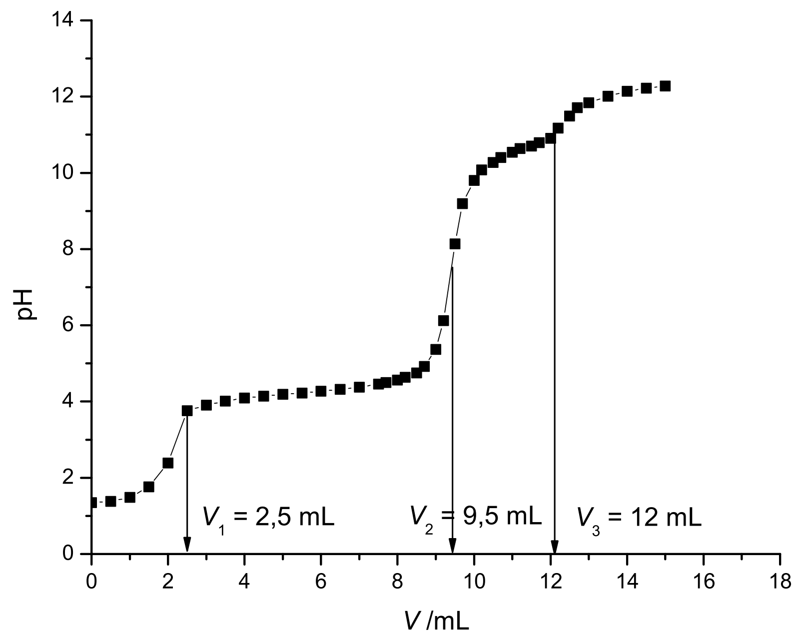


FIGURE 8.10 – Évolution du pH, titrage du mélange H_3O^+/Al^{3+} par HO^-

6.2 Interprétation

Réactions de titrage, relations aux équivalences

Ce titrage fait intervenir un hydroxyde amphotère : $Al(OH)_3$(s). Notons K_s le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et β_4 la constante globale de formation du complexe tétrahydroxoaluminate $[Al(OH)_4]^-$. La courbe obtenue permet de vérifier les valeurs fournies par la littérature à 298 K : $K_s = 10^{-32}$ et $\beta_4 = 10^{34}$. Pour un volume de titrant ajouté compris entre $V = 0$ mL et $V_1 = 2{,}5$ mL, le titrage de l'acide fort est opéré selon la réaction :

$$H_3O^+ \quad + \quad HO^- \quad = \quad 2\ H_2O$$

de constante d'équilibre $K^\circ_{T,1} = 10^{14}$. Pour un volume de titrant ajouté voisin de 2,5 mL apparaît la première particule de solide $Al(OH)_3$(s). Pour un volume de titrant ajouté compris entre $V_1 = 2{,}5$ mL et $V_2 = 9{,}5$ mL, le titrage des ions Al^{3+} est opéré selon la réaction :

$$\frac{1}{3}\ Al^{3+} \quad + \quad HO^- \quad = \quad \frac{1}{3}\ Al(OH)_3\ (s)$$

de constante d'équilibre $K^\circ_{T,2} = 2.10^{11}$. Entre $V_2 = 9{,}5$ mL et $V_3 = 12{,}0$ mL a lieu une redissolution du solide par ajout d'un excès d'ions hydroxyde. La réaction de redissolution s'écrit :

$$Al(OH)_3\ (s) \quad + \quad HO^- \quad = \quad [Al(OH)_4]^-$$

de constante d'équilibre $K^\circ_{T,3} = \beta_4 K_s$. L'expérience montre que la redissolution est complète à partir de 12,0 mL de titrant ajouté. Les pH mesurés au-delà de ce point correspondent à l'ajout d'un excès d'ions hydroxyde HO^-. Nous pouvons vérifier l'adéquation de cette interprétation avec les valeurs expérimentales : entre $V_1 = 2{,}5$ mL et $V_2 = 9{,}5$ mL, le titrage des ions Al^{3+} est opéré. Ainsi :

$$c(V_2 - V_1) = 3c_0V_0$$

De façon symétrique entre $V_2 = 9{,}5$ mL et $V_3 = 12{,}0$ mL a lieu une redissolution du solide par ajout d'un excès d'ions hydroxyde. Ainsi :

$$c(V_3 - V_2) = c_0V_0$$

Applications numériques, incertitudes

Nous exploitons la relation :

$$c(V_2 - V_1) = 3c_0V_0.$$

Dans le cas de la mesure d'un volume équivalent v_{eq} délivré par la burette graduée utilisée :

$$\begin{aligned}\Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + \left(\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05+0,05+0,05+0)^2} = 0{,}16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

L'incertitude sur la valeur $V_2 - V_1$ ou $V_3 - V_2$ est évaluée par :

$$\Delta(V_3 - V_2) = \Delta(V_2 - V_1) = \sqrt{(\Delta V_2)^2 + (\Delta V_1)^2} = 0{,}22 \text{ mL}.$$

Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V_2 - V_1)}{V_2 - V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\Delta c = 0$. La solution à titrer, de volume V_0, à été mesuré en utilisant une fiole jaugée de classe A, de volume 25 mL. Ainsi $\Delta V_0 = 0{,}05$ mL. Il vient *numériquement* $c_0 = 9{,}3.10^{-2}$ mol·L^{-1} avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = 0,03.$$

Nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (9,3 \pm 0,3).10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$


Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

Nous exploitons désormais la relation :

$$c(V_3 - V_2) = c_0 V_0.$$

Il vient *numériquement* $c_0 = 10.10^{-2}$ mol·L^{-1} avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta (V_3 - V_2)}{V_3 - V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = 0,09$$

Nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (10 \pm 0,9)\,.10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Les informations relatives à la préparation de la solution à titrer permettent de calculer :

$$c_0 = \frac{0,94}{375 \times 25.10^{-3}} = 0,10 \text{ mol·L}^{-1}$$

avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = 0,01.$$

Nous annonçons donc pour la solution préparée :

$$c_0 = (10 \pm 0,1)\,.10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

L'utilisation de la relation :

$$c(V_3 - V_2) = c_0 V_0$$

permet de déterminer une concentration compatible avec la solution préparée.

Détermination expérimentale de grandeurs thermodynamiques

L'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté permet aussi d'estimer la valeur des constantes d'équilibre K_s et β_4. Plaçons-nous pour un volume de titrant ajouté égal à $V_1 = 2{,}5$ mL (alors pH voisin de 3,9). La première particule de solide $Al(OH)_3$(s) apparaît : le produit de solubilité K_s est vérifié pour la première fois. En ce point du titrage nous avons $[Al^{3+}] = \dfrac{0,1 \times 25}{27,5} = 9{,}1.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[H_3O^+] = 1{,}3.10^{-4}$ mol·L^{-1}. Ainsi, expérimentalement :

$$K_s = 4,1.10^{-32} \qquad \text{ou encore :} \qquad \mathrm{p}K_s = 31,4$$

Plaçons-nous pour un volume de titrant ajouté égal à $V_3 = 12{,}0$ mL (alors pH voisin de 10,9). La dernière particule de solide $Al(OH)_3$(s) disparaît : le produit de solubilité K_s est vérifié pour la dernière fois. Ainsi :

$$K_s = \frac{1}{\beta_4}\frac{\left[[Al(OH)_4]^-\right]}{[HO^-]} = 4,1.10^{-32}.$$

En ce point du titrage :
$\left[[\mathrm{Al(OH)_4}]^-\right] = \dfrac{0,1 \times 25}{37} = 6{,}8.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}3.10^{-11}$ mol·L^{-1}. Il vient :

$$\beta_4 = 2,2.10^{33}.$$

Pour chacune des deux constantes un bon accord est obtenu par rapport à la valeur tabulée.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Existence d'un équilibre hétérogène entre espèce solvatée et espèce solide.
- Constante d'équilibre K_s, produit de solubilité d'un solide ionique.
- Diagramme d'existence d'un solide.
- Solubilité : définition et mode de calcul.
- Effet d'ion commun.
- Influence des réactions de complexation sur la solubilité d'un solide.
- Influence du pH sur la solubilité d'un solide.
- Existence d'hydroxydes métalliques amphotères.
- Titrage par précipitation : réactions de titrage.
- relation à l'équivalence, repérage expérimental de l'équivalence.
- Incertitude portant sur la valeur du volume délivré par une burette graduée et par une fiole (ou pipette) jaugée.
- Propagation des incertitudes.

SAVOIRS-FAIRE

- Écrire une constante d'équilibre de solubilisation d'un solide en fonction d'activités à l'équilibre (concentrations).
- Prévoir à partir d'un état initial donné si un solide va se former (réaliser la comparaison entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre de solubilisation).
- Tracer un diagramme d'existence de solide dans un cas simple.
- Écrire la réaction de dissolution d'un solide dans l'eau pure.
- Justifier l'effet d'ion commun par un calcul simple de solubilité.
- Justifier l'effet d'ion commun de façon qualitative à partir d'une loi de modération des équilibres.
- Écrire une réaction prépondérante généralisée dans le cas de la dissolution d'un solide (par exemple en milieu complexant).
- Exploiter une réaction prépondérante généralisée pour calculer une solubilité (par exemple en milieu complexant).
- Justifier l'influence du pH sur une solubilité à partir d'une loi de modération.
- Exprimer une solubilité dans un milieu de pH variable.
- Dresser le diagramme d'existence d'un hydroxyde métallique amphotère.
- Exprimer la solubilité d'un hydroxyde amphotère dans un milieu de pH variable.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.
- Estimer l'incertitude portant sur une concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages. Existence de points anguleux.

MOTS-CLÉS

- équilibre hétérogène
- équilibre de solubilisation
- produit de solubilité
- solution saturée
- solution non saturée
- diagramme d'existence
- solubilité
- effet d'ion commun
- loi de modération
- réaction prépondérante
- hydroxyde amphotère
- titrage par précipitation.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 462 Diagramme d'existence du iodure d'argent
Page 475 pH limite d'existence de $Fe(OH)_3(s)$

TESTEZ-VOUS

1. Le sulfure de plomb PbS(s) se solubilise en solution aqueuse sous forme d'ions Pb^{2+} et S^{2-}. Lorsque l'équilibre solide/espèces solvatées est observé, le produit de solubilité K_s s'exprime en fonction des concentrations (en $mol{\cdot}L^{-1}$) à l'équilibre par la relation :

A ❑ $K_s = \dfrac{[Pb^{2+}][S^{2-}]}{[PbS]}$

B ❑ $K_s = [Pb^{2+}][S^{2-}]$

C ❑ $K_s = \dfrac{1}{[Pb^{2+}][S^{2-}]}$

2. Le diiode $I_2(s)$ se solubilise en solution aqueuse sous forme $I_2(aq)$. Lorsque l'équilibre solide/espèces solvatées est observé, la constante de solubilité K_s s'exprime en fonction des concentrations (en $mol{\cdot}L^{-1}$) à l'équilibre par la relation :

A ❑ $K_s = [I_2(aq)]$

B ❑ $K_s = \dfrac{[I_2(aq)]}{[I_2(s)]]}$

C ❑ $K_s = \dfrac{1}{[I_2(aq)]}$

3. On étudie la réaction de solubilisation du sulfate de plomb $PbSO_4(s)$ en solution aqueuse sous forme d'ions Pb^{2+} et SO_4^{2-}. Lorsque $Q < K_s$, le sulfate de plomb :

A ❑ précipite

B ❑ ne précipite pas

4. Dans une solution contenant des ions sulfate, la solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4(s)$ est :

A ❑ supérieure à la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure

B ❑ égale à la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure

C ❑ inférieure à la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure

5. L'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2(s)$ peut se dissoudre en solution aqueuse sous forme d'ions Cd^{2+} ou $HCdO_2^-$. Dans le cas d'une solution saturée de pH variable, la solubilité de l'hydroxyde de cadmium s'exprime par :

A ❑ $s = K_s(Cd(OH)_2(s))$

B ❑ $s = [Cd^{2+}] + [HCdO_2^-]$

C ❑ $s = [Cd(OH)_2(s)]$

TESTEZ-VOUS

6. À 298 K : $K_s(\text{Cu(OH)}_2(\text{s})) = 4,8.10^{-20}$ et la constante globale de formation du complexe $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ est égale à $\beta_4 = 4,0.10^{12}$. Un ajout d'ammoniac à l'hydroxyde de cuivre(II) en solution aqueuse :
   - A ❑ augmente la solubilité de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$(s)
   - B ❑ est sans influence sur la solubilité de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$(s)
   - C ❑ diminue la solubilité de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$(s)

7. Le diagramme d'existence de AgCl(s) solide gradué en $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$ montre :
   - A ❑ le domaine de AgCl(s) pour un faible pCl et le domaine de Cl^- pour un pCl élevé.
   - B ❑ le domaine de AgCl(s) pour un faible pCl et le domaine de Ag^+ pour un pCl élevé.
   - C ❑ le domaine de AgCl(s) pour un pCl élevé et le domaine de Ag^+ pour un pCl faible.

8. Lors d'un titrage suivi par pHmétrie, l'existence d'un point anguleux sur la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume de titrant délivré montre :
   - A ❑ l'apparition d'une phase solide
   - B ❑ la disparition d'une phase solide
   - C ❑ l'apparition ou la disparition d'une phase solide

9. Le pH d'apparition d'un hydroxyde métallique solide $M(\text{OH})_n$(s) est obligatoirement basique.
   - A ❑ faux
   - B ❑ vrai

8.1 Précipitation du chromate de plomb(II) (CCP) (★★)

Le jaune de chrome est obtenu par action de l'ion chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb(II) Pb^{2+}. Par précipitation dans l'eau, on obtient le chromate de plomb(II) $PbCrO_4$(s). L'ion chromate a un caractère basique dans le couple acido-basique $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$.

1. À quel pH opérer pour que l'ion chromate CrO_4^{2-} soit la forme du chrome prépondérante ?

2. Après précipitation et filtration, $PbCrO_4$(s) est lavé. Quelle est la teneur en plomb(II) de cette eau de lavage (pH = 7) ? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de 50 μg·L^{-1} en plomb ?

3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une couleur chair (très utile pour peindre les visages). Pourquoi ?

Données à $T = 298$ K :

- Produits de solubilité : $PbCrO_4$(s) : $K_{s1} = 10^{-13}$; MnS(s) : $K_{s2} = 10^{-9,6}$; PbS(s) : $K_{s3} = 10^{-27,8}$.
- Constante d'acidité : $K_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-6,4}$.
- Masse molaire atomique du plomb : $M = 207$ g·mol^{-1}.

8.2 Influence de la complexation sur la solubilité (★)

Les ions magnésium Mg^{2+} forment un complexe soluble $[MgY]^{2-}$ avec l'ion éthylènediaminetétraacétate noté Y^{4-} de constante de formation $\beta = 10^{8,8}$. Le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$(s) est pris égal à $K_s = 10^{-10,6}$. On introduit $1{,}0.10^{-2}$ mol d'hydroxyde de magnésium solide dans 100 mL d'eau. On ajoute ensuite progressivement une solution très concentrée de Na_4Y, sel entièrement dissocié en ions. On observe la solubilisation totale du précipité. Dans cet exercice, on ne prend pas en compte les propriétés acido-basiques de l'ion Y^{4-}.

1. Donner l'équation-bilan de la réaction de dissolution de ce précipité. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.

2. Quelle quantité minimum en ions éthylènediaminetétraacétate a-t-on introduit pour observer la disparition du solide ?

8.3 Précipitation sélective des hydroxydes (CCP) (★)

On souhaite préparer les ions cobalt(II) Co^{2+} et magnésium Mg^{2+} en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

1. Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium(II) $Mg(OH)_2$(s) jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium(II) est égal à $K_{s2} = 10^{-10,8}$. On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt(II) Co^{2+} à la concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1} et des ions magnésium(II) Mg^{2+} à la même concentration c_0. On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

2. Calculer la concentration en ions cobalt(II) restant en solution si 99 % du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$(s). En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- et le pH de la solution pour que 99 % du cobalt précipite.

3. Calculer la concentration en ions magnésium(II) restant en solution si 1 % du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$(s). En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- et le pH de la solution pour que 1 % du magnésium précipite.

4. Montrer qu'il existe une zone de pH que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

Données à $T = 298$ K : $K_{s1}(Co(OH)_2(s)) = 10^{-14,8}$ (produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II)) $K_e = 10^{-14}$ (produit ionique de l'eau).

8.4 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II) (CCP) (★)

On réalise le titrage pHmétrique de $V_0 = 10$ mL d'une solution d'acide nitrique (H_3O^++NO_3^-), acide fort, et de nitrate de cuivre(II) (Cu^{2+}+2 NO_3^-) par de la soude (Na^++HO^-) à la concentration $c = 0{,}10$ mol·L^{-1}. La courbe de titrage est visualisée page suivante.

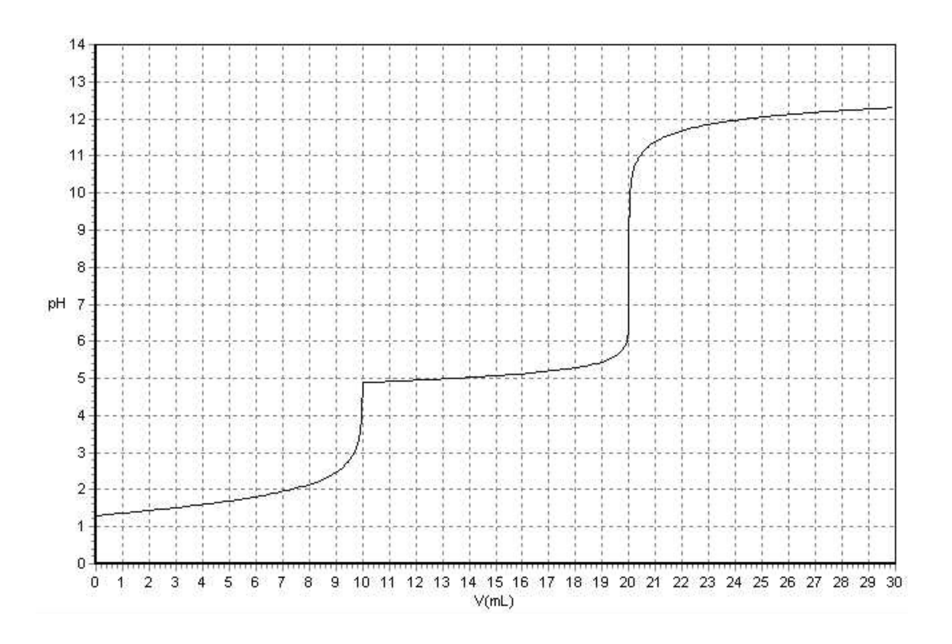
1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.

2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.

3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration c_1 de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration c_2 de la solution initiale en ions cuivre(II).

4. Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité de $Cu(OH)_2(s)$.

Données à $T = 298$ K : $K_s(Cu(OH)_2(s)) = 10^{-20}$; $K_e = 10^{-14}$



8.5 Solubilités comparées des hydroxydes de magnésium(II) et de fer(II) (★)

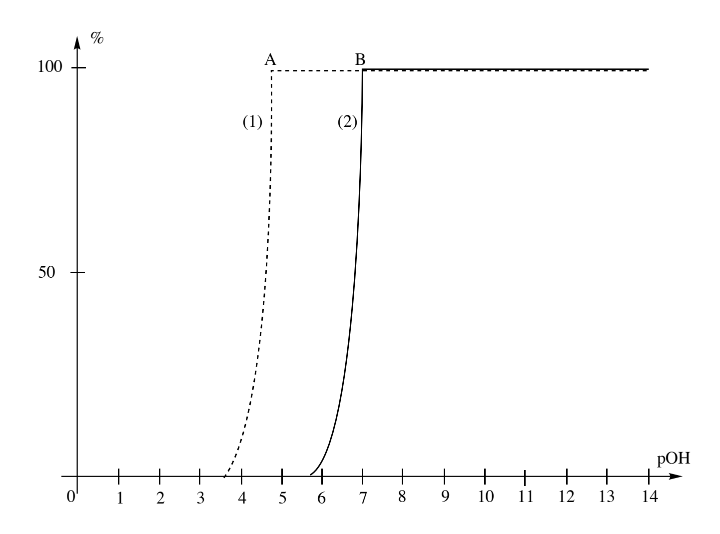
Données : en présence d'ions hydroxyde, les ions magnésium Mg^{2+} donnent un précipité blanc et les ions Fe^{2+} un précipité vert. Expérience (1) : lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Fe^{2+} dans un tube à essai contenant de l'hydroxyde de magnésium, le précipité prend une teinte verte dès les premières gouttes.

1. Donner le bilan de la réaction (1) traduisant cette observation. Que peut-on en conclure ? On ajoute une solution d'ions hydroxyde à une solution équimolaire en ions Mg^{2+} et Fe^{2+} toutes deux à 0,1 $mol{\cdot}L^{-1}$. On représente (voir figure suivante) les pourcentages des cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pOH = -\log[HO^-]$.

2. Identifier les deux courbes tracées. Que représentent les points anguleux A et B ?

3. Déduire du tracé les produits de solubilité de $Mg(OH)_2(s)$ et de $Fe(OH)_2(s)$.

4. Déterminer numériquement la valeur de la constante de l'équilibre écrit à la question **1.**



8.6 Détermination d'un produit de solubilité par conductimétrie (★)

La conductivité d'une solution saturée de chlorure d'argent est $\sigma = 1{,}27.10^{-4}$ S·m^{-1} tandis que celle de l'eau pure est égale à $6{,}3.10^{-6}$ S·m^{-1}. En admettant que la différence de conductivité entre l'eau pure et la solution saturée de chlorure d'argent est attribuée aux ions chlorure et argent issus de la dissolution du solide, et que les conductivités molaires des ions λ_i sont assimilables aux conductivités molaires à dilution infinie λ_i^0, déterminer la *valeur numérique* du produit de solubilité du chlorure d'argent.
Données : $\lambda^0_{Ag^+} = 61{,}92$ S·cm^2·mol^{-1} et $\lambda^0_{Cl^-} = 76{,}34$ S·cm^2·mol^{-1}.

8.7 Solubilité de la sidérite (Agro-Véto) (★★)

L'étude de la solubilité de la sidérite $FeCO_3$(s) dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

1. Le produit de solubilité de la sidérite $FeCO_3$(s) est $K_s = 10^{-11}$ à 298 K. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate ? (Le résultat sera mis sous la forme d'une puissance de dix.) En fait, la réaction de l'eau sur les ions carbonate ne peut pas être négligée.

2. On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en donnant la valeur du pH de la solution saturée.

3. On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.

a) Établir la relation entre la solubilité s de la sidérite, la concentration en ions oxonium notée h, les constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} et le produit de solubilité de la sidérite.

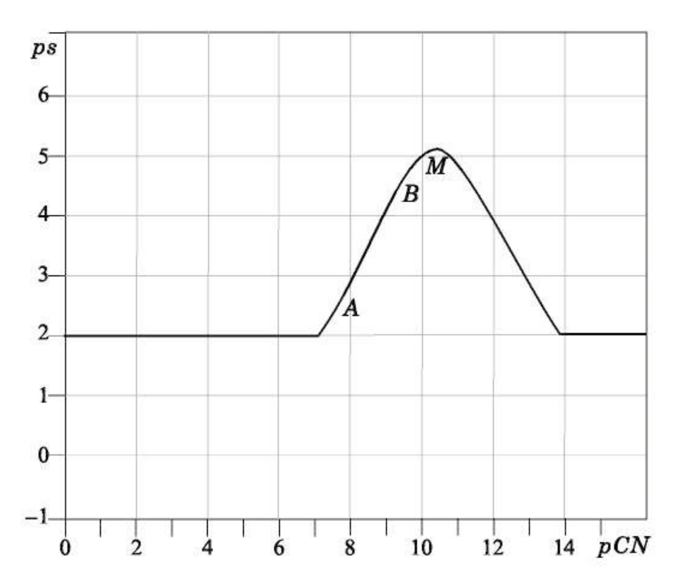
b) En supposant que $[A]$ est négligeable devant $[B]$ si $[A] < [B]$, montrer que la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$ peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment.

Données à $T = 298$ K : produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$;
pK_A du couple CO_2(aq)/HCO_3^- : $pK_{A1} = 6,4$; pK_A du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} : $pK_{A2} = 10,3$.

8.8 Complexes des ions cyanure (Centrale-Supélec) (★★)

On a tracé sur la figure suivante la courbe $\text{p}s = f(\text{pCN})$ pour le cyanure d'argent. $\text{p}s = -\log s$ où s représente la solubilité du cyanure d'argent AgCN(s) et pCN est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion cyanure :

$$\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-].$$



1. À partir de l'analyse du tracé de la figure, représenter sur un axe pCN les domaines de prédominance ou d'existence des ions Ag^+, du précipité AgCN(s) et du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ formé entre les ions cyanure et les ions argent.

2. Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du produit de solubilité du cyanure d'argent AgCN(s).

3. Retrouver par un calcul approprié l'équation de la droite AB et les coordonnées du point M qui correspond au maximum de la courbe. On note β la constante globale de formation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$: $\log\beta = 21,0$.

APPROFONDIR

8.9 Hydroxydes de fer, pH d'apparition des solides (Centrale-Supélec) (★)

On réalise une solution de nitrate de fer(III), $Fe(NO_3)_3$, en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans un litre de solution tampon. Les ions nitrate sont considérés comme spectateurs.

1. Dans quel domaine de pH observera-t-on la précipitation de l'hydroxyde ferrique (hydroxyde de fer(III) $Fe(OH)_3(s)$) ?

2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9 % des ions ferriques se trouvent à l'état de précipité ?

3. On réalise une solution de chlorure de fer(II) en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans un litre de solution tampon. Les ions chlorure sont considérés comme spectateurs. Dans quel domaine de pH observera-t-on la précipitation de l'hydroxyde ferreux (hydroxyde de fer(II) $Fe(OH)_2(s)$) ?

4. Il existe une relation d'ordre entre les pH de précipitations respectives des hydroxydes. Cette relation était-elle prévisible sans calcul ? On place désormais un excès d'hydroxyde de fer(II) dans l'eau pure.

5. Déterminer les concentrations des ions présents en solution.

Données à $T = 298$ K : $K_s(\mathrm{Fe(OH)_2(s)}) = 10^{-16}$, $K_s(\mathrm{Fe(OH)_3(s)}) = 10^{-38}$ $K_e = 10^{-14}$.

8.10 Solubilité de l'acide benzoïque (Agro-Véto) (★★)

La réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau s'écrit :

$$C_6H_5COOH\ (s) \quad = \quad C_6H_5COOH\ (aq).$$

Sa constante d'équilibre thermodynamique est notée $K_s = 10^{-1,5}$ à 298 K. On donne aussi $pK_A(C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-) = 5$ et le cologarithme du produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.

1. Calculer la solubilité s de l'acide benzoïque en négligeant sa réaction sur l'eau.

2. Calculer la solubilité s' de l'acide benzoïque en tenant compte de ses propriétés acido-basiques. Comparer s et s'.

3. Déterminer le pH d'une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque à 298 K.

Le benzoate de sodium est un sel ionique soluble dans l'eau. On dispose d'un volume V_0 =1 L d'une solution de ce sel à la concentration c_0 =3,52.10^{-1} mol·L^{-1}.

4. Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque lors de l'addition d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique à la solution précédente. L'acide chlorhydrique introduit étant fortement concentré, on pourra négliger la variation du volume de la solution.

5. Quelle est la quantité d'acide benzoïque précipité lorsque le pH de la solution vaut 1,0 ?

8.11 Sulfate de baryum (Mines-Ponts) (★)

La barytine ou sulfate de baryum $BaSO_4(s)$ est peu soluble, caractérisée par un produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$ à T =298 K.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction permettant la définition du produit de solubilité ; donner l'expression de ce produit de solubilité.

2. Calculer la solubilité, en $g{\cdot}L^{-1}$, du sulfate de baryum dans l'eau pure.

Masses molaires atomiques : 137 $g{\cdot}mol^{-1}$ (Ba), 32 $g{\cdot}mol^{-1}$ (S), 16 $g{\cdot}mol^{-1}$ (O).

Afin de titrer une solution d'ions sulfate SO_4^{2-} obtenue par dissolution totale du sulfate de sodium Na_2SO_4(s), on verse une solution de chlorure de baryum ($BaCl_2$) de concentration $c = 5{,}0.10^{-2}$ $mol{\cdot}L^{-1}$ dans un volume $v_0 = 100{,}0$ mL de la solution à titrer contenue dans un bécher. On relève à l'aide d'un conductimètre la conductivité σ de la solution du bécher. Le tracé de la conductivité en fonction du volume versé permet de repérer le volume équivalent pour un volume $v_{\text{eq}} = 12{,}0$ mL de solution de $BaCl_2$ versé.

3. Proposer un schéma du montage expérimental utilisé.

4. Définir le point équivalent pour ce titrage.

5. Calculer la concentration de l'ion sulfate dans le bécher initial.

6. Montrer que $BaSO_4$(s) précipite dès la première goutte de la solution de $BaCl_2$ versé (1 goutte = 0,05 mL).

7. La conductivité d'une solution aqueuse peut, en première approximation, être calculée par combinaison linéaire des conductivités molaires limites (λ_i^0) et des concentrations (c_i) des différentes espèces en solution : $\sigma = \sum_i c_i \lambda_i^0$.

Donner qualitativement l'allure de la courbe $\sigma = f(v(BaCl_2))$ en la justifiant à l'aide des valeurs de conductivité molaire limites λ_i^0(en $mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$) suivantes :

Ion	Na^+	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H^+	HO^-
λ_i^0/ $mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$	5,0	13,0	7,5	16,0	35	20

8.12 Titrage d'un mélange (Centrale-Supélec) (★★)

Données : L'acide chlorhydrique est un acide fort, l'acide méthanoïque est acide faible de $pK_A \approx 4$; l'hydroxyde de magnésium, de formule $Mg(OH)_2$(s) est un précipité de $pK_s \approx 11$. La constante d'autoprotolyse de l'eau est $K_e = 10^{-14}$. Certaines *valeurs numériques* sont arrondies afin de simplifier les *applications numériques*. On considère une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique (concentration c_1), de l'acide méthanoïque (concentration c_2) et du chlorure de magnésium de concentration c_3. L'ion hydroxyde est un réactif commun aux trois espèces contenues dans le mélange.

1. Écrire l'équation-bilan de chacune des trois réactions de l'ion hydroxyde sur l'acide chlorhydrique, l'acide méthanoïque, et le chlorure de magnésium ; on les notera respectivement (1), (2) et (3). Indiquer l'ordre dans lequel ce titrage est réalisé. On suppose que l'on a introduit 0,1 mol de chacun des constituants de la solution et que le volume total a été ajusté à un litre ; on en prélève 20 mL. On y ajoute une quantité de matière n de soude (hydroxyde de sodium) suffisamment concentrée pour négliger la variation de volume. On veut suivre l'avancement des réactions de titrage par la mesure de la conductance de la solution située dans une cellule de mesure conductimétrique trempée dans le milieu.

2. Quelle différence faites-vous entre les termes *conductance* et *conductivité* ?

3. Décrire avec précision le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la conductance. Une fois cette mesure effectuée, comment passer à la conductivité ?

4. Citer les conditions nécessaires pour obtenir des segments de droite lors d'un titrage suivi par conductimétrie. Dans le tableau qui suit, on indique les conductivités ioniques molaires équivalentes limites en $S{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$ de quelques ions :

Ion	H_3O^+	Na^+	$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	HO^-	Cl^-	$HCOO^-$
λ_i^0	350	50	53	199	76	55

5. Indiquer l'allure de la courbe donnant les variations du produit de la conductivité σ par le volume V de solution ajoutée. Pour cela on calculera la *valeur numérique* des coefficients directeurs des différentes portions de droites rencontrées.

8.13 Titrage du sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (★★)

On s'intéresse à la réaction entre une solution de nickel(II) et une solution de sel disodique de l'EDTA noté Na_2H_2Y. Dans une manipulation étudiée ici, on fait réagir de l'hydroxyde de sodium avec un mélange de ces deux solutions et on suit l'évolution du pH de la solution. Dans un bécher on introduit un volume $V_{0,Y} = 5{,}00$ mL d'une solution de Na_2H_2Y de concentration c_Y inconnue, puis un volume $V_{0,\mathrm{Ni}} = 10{,}0$ mL de solution de Ni^{2+} de concentration c_{Ni} elle aussi inconnue, et enfin un volume d'eau $V_{\mathrm{eau}} = 10$ mL. Les ions Ni^{2+} ont été introduits ici en excès. On ajoute alors à l'aide d'une burette graduée, une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $c_B = 0{,}100\ mol{\cdot}L^{-1}$ et on relève le pH après chaque ajout. Le graphe que l'on peut tracer présente deux sauts de pH, l'un pour $V_{e1} = 11{,}6$ mL et l'autre pour $V_{e2} = 18{,}8$ mL.

1. Sachant que les ions Ni^{2+} ont été introduits en excès, écrire l'équation de la réaction qui se produit, dans le bécher, lors du mélange des solutions de H_2Y^{2-} et de Ni^{2+}.

2. Calculer la constante de cet équilibre à $T = 298$ K.

3. En supposant la réaction quantitative, indiquer la nature des deux espèces alors présentes dans le mélange et susceptibles de réagir avec l'ion hydroxyde.

4. Exprimer leurs quantités (en mol) en fonction de $V_{0,Y}$, c_Y, $V_{0,\mathrm{Ni}}$ et c_{Ni}.

5. Écrire les équations des deux réactions qui se produisent successivement lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium. Justifier l'ordre dans lequel s'effectuent les réactions.

6. À partir des deux volumes équivalents fournis (V_{e1} et V_{e2}) déterminer les concentrations c_{Ni} et c_Y.

Données à $T = 298$ K :

- Produit de solubilité : $pK_s(Ni(OH)_2\ (s)) = 14{,}7$.
- Constante de formation de complexes : $\log\beta([NiY]^{2-}) = 18{,}6$.
- Acide éthylènediaminetétraacétique H_4Y : $pK_{A1} = 2{,}0$; $pK_{A2} = 2{,}7$; $pK_{A3} = 6{,}2$; $pK_{A4} = 10{,}3$.

8.14 Ions aluminium en solution aqueuse (Centrale-Supélec) (★★★)

La production de l'aluminium par électrolyse de l'alumine fondue nécessite une décomposition préalable de la bauxite pour en extraire l'alumine la plus pure possible (procédé

BAYER) : de la bauxite séchée et moulue est décomposée dans un autoclave avec de la soude. L'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate $[Al(OH)_4]^-$ et les mélanges restent dans la boue rouge. L'aluminium est précipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3(s)$, qui donne $Al_2O_3(s)$ après calcination. On se propose, dans cet exercice, d'étudier la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Afin de simplifier la description des phénomènes chimiques, on considère que l'aluminium en solution aqueuse se trouve sous l'une des formes suivantes : Al^{3+}, $[AlOH]^{2+}$ et $[Al(OH)_4]^-$. On donne pour le couple acide/base $Al^{3+}/[AlOH]^{2+}$: $pK_A = 5,0$. On donne les constantes d'équilibres suivantes :

$$Al(OH)_3\,(s) = Al^{3+} + 3\ HO^- \qquad K_s = 10^{-32}$$

$$Al(OH)_3\,(s) + HO^- = [Al(OH)_4]^- \qquad K = 10^3$$

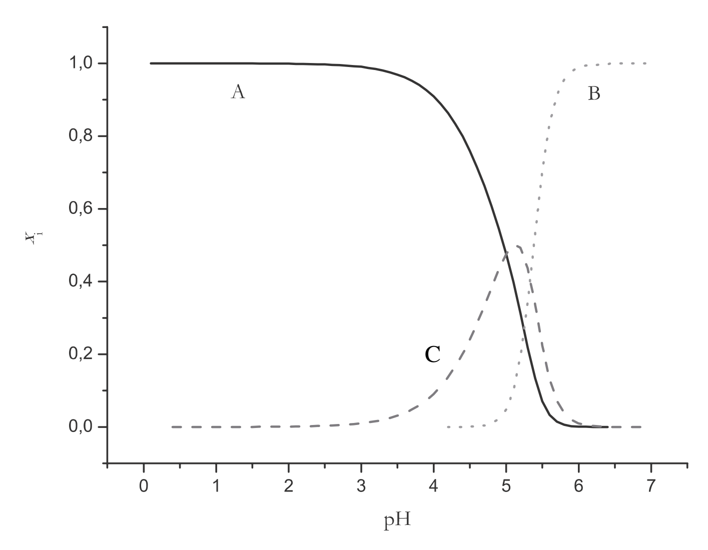
On désigne par s la concentration molaire totale de l'aluminium en solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde d'aluminium (c'est-à-dire que s est exprimée en tenant compte des trois ions existant dans la solution) et on pose :

$$x_1 = \frac{[Al^{3+}]}{s} \qquad x_2 = \frac{\left[[AlOH]^{2+}\right]}{s} \qquad x_3 = \frac{\left[[Al(OH)_4]^-\right]}{s}.$$

1. Exprimer x_1, x_2 et x_3 en fonction de $h = [H_3O^+]$ et de K_A, K_s, K et K_e (produit ionique de l'eau égal à 10^{-14} à $T = 298$ K, température d'étude). Mettre les expressions de x_i sous la forme :

$$x_i = \frac{1}{1 + f_i(K_A, K_s, K, K_e, h) + g_i(K_A, K_s, K, K_e, h)}.$$

2. La figure suivante représente les variations de x_i en fonction du pH. Identifier les différentes courbes en justifiant vos choix.



3. On ajoute progressivement de la soude suffisamment concentrée (le volume reste pratiquement constant) à une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c_0 = 0{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un précipité apparaît pour pH_1 et disparaît pour pH_2. Interpréter ce phénomène et déterminer pH_1 et pH_2. Justifier les approximations éventuelles à l'aide du graphe.

4. Déterminer la valeur de pH_3 pour laquelle la quantité de précipité est la plus grande.

5. Montrer que si la concentration c_0 est inférieure à une limite s_m que l'on calculera, il est impossible de former le précipité.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.A ; 3.B ; 4.C ; 5.B ; 6.A ; 7.B ; 8.C ; 9.A.

8.1 Précipitation du chromate de plomb(II)

1. Pour que l'ion chromate soit prépondérant devant l'ion hydrogénochromate, il faut se placer à un pH supérieur à $pK_A + 1$, soit :

$$\text{pH} > 6,4+1 = 7,4.$$

2. La concentration maximale en plomb dans les eaux de lavage est fixée par la solubilité s de l'espèce $PbCrO_4$(s). À pH égal à 7 :

$$s = [Pb^{2+}] \qquad \text{et} \qquad s = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$$

Comme :

$$K_{s1} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] \qquad \text{et} \qquad K_A(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 10^{-6,4}$$

il vient :

$$K_{s1} = s\frac{s}{1+\dfrac{h}{K_A}}$$

Numériquement :

$$s = 3{,}54.10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 73\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

soit une teneur en plomb supérieure à la norme légale.

3. L'ion plomb(II) Pb^{2+} forme avec les ions sulfure un précipité insoluble : le mélange de chromate de plomb avec le sulfure de manganèse se traduirait par la formation de sulfure de plomb noir :

$$PbCrO_4\ (s) \quad + \quad MnS\ (s) \quad = \quad PbS\ (s) \quad + \quad Mn^{2+} \quad + \quad CrO_4^{2-}$$

de constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{K_{s1}K_{s2}}{K_{s3}} = 10^{5,2}.$$

8.2 Influence de la complexation sur la solubilité

1. La réaction observée est une réaction de redissolution d'un solide. Son équation-bilan est une RP généralisée (voir cours) :

$$[Mg(OH)_2\ (s) \quad + \quad Y^{4-} \quad = \quad [MgY]^{2-} \quad + \quad 2\ OH^-.$$

Il s'agit en fait de la somme des deux équations :

$$[Mg(OH)_2\ (s) \quad = \quad Mg^{2+} \quad + \quad 2\ OH^-$$

$$Mg^{2+} \quad + \quad Y^{4-} \quad = \quad [MgY]^{2-}.$$

Cette approximation consiste à négliger la présence des ions Mg^{2+}. La constante de l'équilibre de redissolution $K_T^{\circ\prime}$ s'exprime par :

$$K_T^{\circ\prime} = \beta K_s(\mathrm{Mg(OH)_2\ (s)}) = 10^{-1,8}.$$

2. Nous réalisons un bilan (tableau d'avancement en quantité de matière) sur la réaction de redissolution du solide :

	$[\mathrm{Mg(OH)_2}$ (s)	+	Y^{4-}	=	$[\mathrm{MgY}]^{2-}$	+	2 OH^-
EI	$1,0.10^{-2}$		n		0		0
EF	$\varepsilon \approx 0$		$n - 1,0.10^{-2}$		$1,0.10^{-2}$		$2,0.10^{-2}$

Au moment où la dernière particule d'hydroxyde de magnésium disparaît :

$$K_T^{\circ\prime} = 10^{-1,8} = \frac{(\frac{10^{-2}}{0,1})(\frac{2.10^{-2}}{0,1})^2}{(\frac{n-10^{-2}}{0,1})}$$

qui conduit à $n = 0{,}035$ mol. Nous vérifions *a posteriori* le caractère négligeable de Mg^{2+} par rapport au complexe $[MgY]^{2-}$.

8.3 Précipitation sélective des hydroxydes

1. La réaction de dissolution de l'hydroxyde de magnésium(II) fixe la concentration des ions hydroxyde en solution :

$$[\mathrm{Mg(OH)_2\ (s)} \quad = \quad \mathrm{Mg^{2+}} \quad + \quad 2\ \mathrm{HO^-}.$$

En notant s la solubilité de l'hydroxyde de magnésium(II) dans l'eau pure, la stœchiométrie de la réaction de dissolution impose :

$$[\mathrm{Mg^{2+}}] = s \qquad \text{et} \qquad [\mathrm{HO^-}] = 2s.$$

Il vient :

$$K_{s2} = 4s^3.$$

La connaissance du pH de la solution saturée permet de déterminer la valeur de la concentration en ions hydroxyde, et par conséquent la constante d'équilibre K_{s2} :

$$[\mathrm{HO^-}] = 2s = 10^{-3,5} \qquad \text{et} \qquad K_{s2} = \frac{10^{-3,5}}{2}(10^{-3,5})^2 = 1,58.10^{-11}$$

soit $\mathrm{p}K_{s2} = 10,8$.

2. La précipitation de 99 % du cobalt se traduit par une concentration résiduelle en ions Co^{2+} cent fois plus petite que la concentration initiale, soit :

$$[\mathrm{Co^{2+}}] = 10^{-4}\ \mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}.$$

Le pH qui permet d'assurer la précipitation de 99 % (noté par la suite $\mathrm{pH_1}$) s'obtient en écrivant la relation entre concentrations imposées et le produit de solubilité :

$$K_{s1} = \frac{c_0}{100}[\mathrm{HO^-}]^2 \qquad \text{soit} \qquad [\mathrm{HO^-}] = (\frac{10^{-14,8}}{10^{-4}})^{1/2}$$

d'où $pH_1 = 8,6$.
3. La précipitation de 1 % du magnésium se traduit par une concentration en ions Mg^{2+} égale à :

$$[Mg^{2+}] = 0,99 \times c_0.$$

Le pH qui permet d'assurer la précipitation de 1 % (noté par la suite pH_2) s'obtient en écrivant la relation entre concentrations imposées et le produit de solubilité :

$$K_{s2} = 0,99 c_0 [HO^-]^2 \qquad \text{soit} \qquad [HO^-] = \left(\frac{10^{-10,8}}{0,99 \times 10^{-2}}\right)^{1/2}$$

d'où $pH_2 = 9,6$. **4.** Pour $pH > pH_1$, plus de 99 % du cobalt(II) est précipité sous forme d'hydroxyde. Pour $pH < pH_2$, moins de 1 % du magnésium(II) est précipité sous forme d'hydroxyde. Ainsi, en se plaçant entre pH_1 et pH_2, il est possible de précipiter plus de 99 % du cobalt(II) sans précipiter plus de 1 % du magnésium(II).

8.4 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II)

1. Les réactions qui ont lieu sont :

$$H_3O^+ + HO^- = 2\,H2O \qquad (1)$$

$$\frac{1}{2}\,Cu^{2+} + HO^- = \frac{1}{2}\,Cu(OH)_2\,(s) \qquad (2)$$

dont les constantes d'équilibre sont respectivement : $K_1^\circ = 10^{14}$ et $K_2^\circ = 10^{10}$.
2. La réaction de précipitation a lieu après la réaction acido-basique. En effet, le graphe pH= $f(v)$ permet de détecter l'existence d'un point anguleux, qui marque l'apparition (ou la disparition) d'une phase solide. Dans le cas présenté, le point anguleux représente l'apparition des premières particules de $Cu(OH)_2(s)$.
3. À partir d'une lecture graphique nous lisons les volumes équivalents v_{eq1} =10 mL et v_{eq2} =20 mL. La relation à la première équivalence s'écrit :

$$c_1 V_0 = c v_{eq1}$$

et la relation à la deuxième équivalence s'écrit :

$$c_2 V_0 = \frac{c(v_{eq2} - v_{eq1})}{2}.$$

Applications numériques : $c_1 = 1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1} et $c_2 = 5{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
4. Nous travaillons sur le point de deuxième demi-équivalence (zone de faible variation du pH). En ce point, nous évaluons la concentration en ions cuivre(II) en solution par :

$$[Cu^{2+}] = \frac{5,0.10^{-2} \times 10}{2(10+15)} = 1{,}0.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}$$

et nous évaluons la concentration résiduelle en ions hydroxyde en utilisant la lecture du pH en ce point (pH voisin de 5,1). Il vient alors :

$$K_s(Cu(OH)_2\,(s)) = [Cu^{2+}][HO^-]^2 = 0,01 \times (10^{-14+5,1})^2 = 10^{-19,8}$$

qui est bien voisin de la grandeur fournie.

8.5 Solubilité comparée des hydroxydes de magnésium(II) et de fer(II)

1. La réaction s'écrit :

$$[Mg(OH)_2\,(s) \quad + \quad Fe^{2+} \quad = \quad Mg^{2+} \quad + \quad Fe(OH)_2\,(s).$$

Cette réaction ayant lieu favorablement, nous en déduisons que l'hydroxyde de magnésium est plus soluble que l'hydroxyde de fer. Nous avons $K_s(Mg(OH)_2(s)) > K_s(Fe(OH)_2(s))$.
2. Attention, lorsqu'on ajoute des ions hydroxyde, pOH diminue. Au point B apparaît le solide le moins soluble (hydroxyde de fer). Au point A apparaît l'hydroxyde de magnésium. Ainsi la courbe (1) désigne le pourcentage d'ions Mg^{2+} tandis que la courbe (2) désigne le pourcentage d'ions Fe^{2+}.
3. Pour déterminer les produits de solubilité nous nous plaçons à la limite d'apparition des solides (points anguleux). Au point B, la première particule d'hydroxyde de fer apparaît, alors :

$$K_s(Fe(OH)_2(s)) = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = 0,1.10^{-14} = 10^{-15}.$$

De la même façon, au point A, la première particule d'hydroxyde de magnésium apparaît. Alors :

$$K_s(Mg(OH)_2(s)) = [Mg^{2+}][HO^-]^2 = 0,1.10^{-9,6} = 10^{-10,6}.$$

4. La réaction dont l'équation-bilan a été écrite à la question **1.** a une constante d'équilibre K_T° qui s'exprime par $K_T^\circ = \dfrac{K_s(Mg(OH)_2(s))}{K_s(Fe(OH)_2(s))}$. Il vient donc *numériquement* $K_T^\circ = 10^{4,4}$.

8.6 Détermination d'un produit de solubilité par conductimétrie

La conductivité due aux ions issus de la dissolution du chlorure d'argent est :

$$\sigma' = 1,27.10^{-4} - 6,3.10^{-6} = 1{,}21.10^{-4}\ S{\cdot}m^{-1}.$$

La connaissance de cette conductivité et des conductivités molaires des ions permet d'accéder aux concentrations :

$$\sigma' = \sum_i c_i \lambda_i = (\lambda^0_{Ag^+} + \lambda^0_{Cl^-})c$$

où c est la concentration en ions chlorure et argent. Le produit de solubilité est :

$$K_s = (\frac{c}{c^\circ})^2.$$

Le point délicat ici est l'utilisation d'un système cohérent d'unités. Nous exprimons les grandeurs conductivité molaires en $S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}$, et les concentrations en $mol{\cdot}m^{-3}$. Nous obtenons ainsi :

$$c = \frac{1,21.10^{-4}}{(61,92+76,34).10^{-4}} = 8{,}75.10^{-3}\ mol{\cdot}m^{-3} = 8{,}75.10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}.$$

L'expression *numérique* du produit de solubilité du chlorure d'argent est $K_s = 0,77.10^{-10}$, soit pK_s = 10,1.

8.7 Solubilité de la sidérite

1. En négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate, le bilan sur la réaction de solubilisation s'écrit :

$$\begin{array}{ccccc} FeCO_3(s) & = & Fe^{2+} & + & CO_3^{2-} \\ \text{excès} & & s & & s \end{array}$$

et $K_s = s^2$ qui permet un calcul de s.
Application numérique : $s = 10^{-5,5} = 3{,}2.10^{-6}$ mol·L^{-1}. Même si le texte de l'exercice indique que ce résultat ne permet pas de négliger le rôle basique des ions carbonate, nous pouvons le montrer rapidement. Il suffit de calculer le pH d'une solution d'ions carbonate de concentration $s = 3{,}2.10^{-6}$ mol·L^{-1}. Ce pH est égal à 9,7 : les ions hydrogénocarbonate sont présents pour ce pH (ils sont même majoritaires).
2. Nous proposons une RP de solubilisation qui forme l'ion hydrogénocarbonate, et nous réalisons un bilan sur cette réaction :

$FeCO_3(s)$	+	H_2O	=	Fe^{2+}	+	HCO_3^-	+	HO^-
excès		solvant		s		s		s

Ainsi $K^\circ = s^3$ avec K° constante d'équilibre de la réaction prépondérante : $K^\circ = 10^{-11}.10^{-3,7}$.
Application numérique : $s = 1{,}3.10^{-5}$ mol·L^{-1} et pH $= 9,1$ (résultat cohérent : les ions hydrogénocarbonate sont effectivement majoritaires).
3.a) La solubilité s s'exprime par :

$$s = [Fe^{2+}] \quad \text{et} \quad s = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2(aq)].$$

En utilisant les constantes d'équilibre :

$$K_s = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{s}.$$

par ailleurs :

$$K_{A1} = \frac{h[HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} \quad \text{et} \quad K_{A2} = \frac{h[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

qui permettent de calculer $[HCO_3^-]$ et $[CO_2(aq)]$. Il vient finalement :

$$s = \frac{K_s}{s} + \frac{hK_s}{K_{A2}s} + \frac{h^2K_s}{K_{A1}K_{A2}s} = \frac{K_s}{s}\left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}\right)$$

et donc :

$$s = \sqrt{K_s\left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}\right)}.$$

b) Pour pH $> 10,3$:

$$s \approx [CO_3^{2-}] = \sqrt{K_s} \quad \text{et} \quad \log(s) = -5,5.$$

Pour $10,3 >$ pH $> 6,4$:

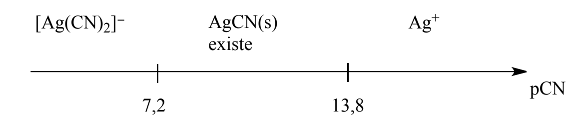
$$s \approx [HCO_3^-] = \sqrt{K_s\left(\frac{h}{K_{A2}}\right)} \quad \text{et} \quad \log(s) = -0,35 - 0,5\text{pH}.$$

Pour $6,4 >$ pH :

$$s \approx [H_2CO_3] = \sqrt{K_s\left(\frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}\right)} \quad \text{et} \quad \log(s) = 2,85 - \text{pH}.$$

8.8 Complexes des ions cyanure

1. La formation du solide est associée à une diminution de solubilité (augmentation de ps). Le solide est présent entre pCN $= 7,2$ et pCN $= 13,8$. Pour pCN $> 13,8$, la solution n'est pas assez riche en ions cyanure pour permettre une précipitation de AgCN(s), la solution contient essentiellement Ag^+ (à la concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1}). Pour pCN $< 7,2$, la solution est assez riche en ions cyanure pour permettre une solubilisation complète du solide AgCN(s) sous forme de complexe $[Ag(CN)_2]^-$ (à la concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1}). La situation est résumée par le diagramme suivant.



2. À l'apparition de AgCN(s) (par ajout d'une solution d'ions CN^- dans une solution d'ions Ag^+ à la concentration c_0) :

$$K_s = [CN^-]c_0 = 10^{-13,8}c_0$$

avec $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1} (p$s = 2$ lorsque la solution ne contient que l'ion Ag^+).
Application numérique : $K_s = 10^{-15,8}$.
3. La solubilité s s'exprime par :

$$s = [Ag^+] + \left[[Ag(CN)_2]^-\right].$$

Sur la portion AB (excès d'ions cyanure) :

$$s \approx \left[[Ag(CN)_2]^-\right] = \beta K_s[CN^-] = 10^{5,2}[CN^-]$$

et p$s = -5,2+$ pCN.
Coordonnées du point M

$$s = \frac{10^{-15,8}}{[CN^-]} + 10^{5,2}[CN^-].$$

Au maximum :

$$\frac{ds}{d[CN^-]} = 0 = -\frac{10^{-15,8}}{[CN^-]^2} + 10^{5,2}$$

qui conduit à $[CN^-] = 3{,}2.10^{-11}$ mol·L^{-1} (pCN $= 10,5$). On calcule alors $s = 10^{-5}$ mol·L^{-1} et p$s = 5$.

8.9 Hydroxydes de fer, pH d'apparition des solides

1. À l'apparition du solide dans une solution contenant l'ion fer(III) Fe^{3+} à la concentration $c_0 =$ 0,01 mol·L^{-1}, le produit de solubilité est vérifié :

$$K_s(Fe(OH)_3(s)) = [HO^-]^3 c_0$$

soit :

$$[HO^-] = \left(\frac{K_s(Fe(OH)_3(s))}{c_0}\right)^{1/3}.$$

Numériquement, nous avons :

$$[HO^-] = 10^{-12} \text{ mol·L}^{-1} \qquad \text{soit :} \qquad [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Ainsi pour une concentration d'ions fer(III) égale à $c_0 = 0{,}01$ mol·L^{-1}, si pH < 2 il n'y a pas de précipité d'hydroxyde de fer(III) et si pH > 2, le précipité d'hydroxyde de fer(III) est présent.

2. Pour que 99,9 % des ions ferriques soient sous forme de précipité, la concentration résiduelle en ions Fe^{3+} en solution doit être égale à 1/1000e de la concentration initiale, soit 10^{-5} mol·L^{-1}. La concentration en ions hydroxyde vérifie la relation :

$$[HO^-] = (\frac{10^{-38}}{10^{-5}})^{1/3} = 10^{-11}\ \text{mol·L}^{-1} \qquad \text{soit :} \qquad [H_3O^+] = 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

Ainsi la précipitation de 99,9 % du fer(III) est assurée si le pH est supérieur à 3.

3. Avec les ions fer(II), une étude similaire à celle de la question **1.** conduit, pour la valeur minimale du pH à atteindre pour observer le précipité d'hydroxyde de fer(II), à :

$$K_s(\text{Fe(OH)}_2(\text{s})) = [HO^-]^2 c_0 \qquad \text{soit :} \qquad [HO^-] = (\frac{K_s(\text{Fe(OH)}_2(\text{s}))}{c_0})^{1/2}.$$

Numériquement, nous avons :

$$[HO^-] = 10^{-7}\ \text{mol·L}^{-1} \qquad \text{soit :} \qquad [H_3O^+] = 10^{-7}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

Ainsi pour une concentration d'ions fer(II) égale à $c_0 = 0{,}01$ mol·L^{-1}, si pH < 7 il n'y a pas de précipité d'hydroxyde de fer(II) et si pH > 7, le précipité d'hydroxyde de fer(II) est présent.

4. Comme les deux hydroxydes susceptibles de se former n'ont pas la même stœchiométrie, la simple comparaison des produits de solubilité ne permet pas de prévoir les valeurs relatives des deux pH de précipitation.

5. La réaction de dissolution de l'hydroxyde de fer(II) fixe les concentrations des ions HO^- et Fe^{2+} en solution :

$$\text{Fe(OH)}_2\ (\text{s}) \quad = \quad Fe^{2+} \quad + \quad 2\ HO^-.$$

En notant s la solubilité de l'hydroxyde de fer(II) dans l'eau pure, la stœchiométrie de la réaction de dissolution impose :

$$[Fe^{2+}] = s \qquad \text{et} \qquad [HO^-] = 2s.$$

Il vient :

$$K_s(\text{Fe(OH)}_2(\text{s})) = 10^{-16} = 4s^3.$$

Numériquement, nous avons :

$$s = [Fe^{2+}] = 2{,}9.10^{-6}\ \text{mol·L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [HO^-] = 5{,}8.10^{-6}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

8.10 Solubilité de l'acide benzoïque

1. Comme la solution est saturée, la solubilité s de l'acide benzoïque correspond à la concentration en solution :

$$s = [C_6H_5COOH]$$

avec :

$$K_s = \frac{[C_6H_5COOH]}{c^\circ}.$$

Application numérique : $s = 3{,}2.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

2. L'acide benzoïque est solubilisé sous forme C_6H_5COOH ou sous forme $C_6H_5COO^-$. Ainsi, dans le cas d'une solution saturée :

$$s' = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-]$$

avec :

$$[C_6H_5COOH] = K_s c^\circ.$$

La concentration $[C_6H_5COO^-]$ est calculée par :

$$K_A = \frac{h[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[C_6H_5COO^-]^2}{[C_6H_5COOH]}.$$

Application numérique : $[C_6H_5COO^-] = 5{,}6.10^{-4}$ mol·L^{-1} et $s' = 3{,}3.10^{-2}$ mol·L^{-1} qui est très voisin de la solubilité s.

3. En reprenant le calcul de la question précédente :

$$h = [C_6H_5COO^-] = 5{,}6.10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 3,3.$$

4. Lors de l'addition d'acide chlorhydrique, on assiste à la réaction acido-basique entre les ions H^+ et les ions benzoate (réaction totale, de constante d'équilibre égale à $K^\circ = 10^5$). Le tableau d'avancement (en quantités de matière) est le suivant :

	$C_6H_5COO^-$	+	H^+	=	C_6H_5COOH
EI	c_0V_0		n		0
EF	$c_0V_0 - n$		0		n

À l'apparition du solide :

$$[C_6H_5COOH] = 10^{-1,5} \quad \text{et} \quad n(C_6H_5COOH) = n = 10^{-1,5} = 3{,}2.10^{-2}\ \text{mol}.$$

Nous calculons alors :

$$n(C_6H_5COO^-) = 0{,}320\ \text{mol}$$

et :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}\right) = 6,0.$$

5. Lorsque le pH de la solution vaut 1,0 la concentration en ions benzoate est négligeable. L'intégralité des ions benzoate initiaux est sous forme C_6H_5COOH (solide ou en solution). La solution contient la quantité de matière : $n(C_6H_5COOH) = 3{,}2.10^{-2}$ mol, et par conséquent la quantité d'acide benzoïque précipitée est égale à :

$$n(C_6H_5COOH\text{solide}) = 0,352 - 3,2.10^{-2} = 0{,}320\ \text{mol}.$$

91 % de l'acide a précipité.

8.11 Sulfate de baryum

1. L'équation chimique de solubilisation est :

$$BaSO_4\ (s) \quad = \quad Ba^{2+} \quad + \quad SO_4^{2-}.$$

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée produit de solubilité du sulfate de baryum, dont l'expression est :

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

2. La solubilité s est la quantité de matière par unité de volume de solution qui passe en solution. La stœchiométrie de la réaction de dissolution impose :

$$s = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] \qquad \text{et} \qquad K_s = s^2.$$

On exprime donc :

$$s = \sqrt{K_s} = 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Comme la masse molaire du sulfate de baryum est égale à $M = 233$ g·mol^{-1}, $s = 2{,}33.10^{-3}$ g·L^{-1}.

3. Dans un bécher contenant la solution de sulfate de sodium à titrer est introduite une cellule conductimétrique connectée à un conductimètre. La burette contient la solution titrante de chlorure de baryum. L'expérimentateur note la conductivité de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume de solution titrante versée.

4. Par définition, l'équivalence correspond au système où les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Ici, la réaction de titrage (précipitation du sulfate de baryum) est de stœchiométrie 1 :1. Le volume équivalent est tel que la quantité de matière en ions baryum introduits est égale à la quantité de matière initiale en ions sulfate.

5. La relation précédente s'écrit :

$$cv_{\text{eq}} = c_1 v_0$$

avec c_1 la concentration à déterminer.

Application numérique : $c_1 = 6{,}0.10^{-3}$ mol·L^{-1}.

6. Considérons la solution obtenue par mélange de la solution à titrer et d'une goutte du réactif titrant. Les concentrations (avant évolution chimique) sont :

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 6{,}0.10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [\text{Ba}^{2+}]_0 = 0{,}05\frac{0{,}05}{100} = 2{,}5.10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le quotient de réaction Q vaut :

$$Q = (6{,}0.10^{-3}).(2{,}5.10^{-5}) = 1{,}5.10^{-7} > K_s.$$

Il y a donc apparition du précipité dès l'introduction de la première goutte de titrant.

7. Pour justifier correctement l'évolution de la conductivité lors du titrage, il ne faut pas oublier de tenir compte de la présence de tous les ions, même ceux qui ne participent pas à la réaction, mais qui participent à la conductivité. La réaction de titrage s'écrit :

$$(\text{Ba}^{2+} + 2\,\text{Cl}^-) \quad + \quad (\text{SO}_4^{2-} + 2\,\text{Na}^+) \quad = \quad \text{BaSO}_4\,(\text{s}) \quad + \quad (2\,\text{Cl}^- + 2\,\text{Na}^+).$$

La réaction de précipitation observée par introduction du réactif chlorure de baryum se traduit par le remplacement d'un ion sulfate par deux ions chlorure. Le tableau des conductivités molaires à dilution infinie montre qu'un ion sulfate conduit un petit peu mieux que deux ions chlorure ($\lambda_i^0(\text{SO}_4^{2-}) = 16{,}0$ mS·m^2·mol^{-1} et $2\lambda_i^0(\text{Cl}^-) = 15{,}0$ mS·m^2·mol^{-1}). Ainsi, avant l'équivalence, on observe une diminution (très faible) de la conductivité. Après l'équivalence, le chlorure de baryum introduit fait croître la conductivité. Ainsi, en négligeant la dilution, la courbe donnant la conductivité en fonction du volume versé est constitué de deux segments de droites : l'une de pente très faiblement négative avant l'équivalence et l'autre de pente positive après l'équivalence (introduction de nouveaux porteurs de charge).

8.12 Titrage d'un mélange

1. Les réactions s'écrivent :

$$\begin{array}{llllll}
\text{H}_3\text{O}^+ & + \ \text{HO}^- & = & 2\,\text{H}_2\text{O} & & (1)\\
\text{HCOOH} & + \ \text{HO}^- & = & \text{HCOO}^- & + \ \text{H}_2\text{O} & (2)\\
\frac{1}{2}\,\text{Mg}^{2+} & + \ \text{HO}^- & = & \frac{1}{2}\,\text{Mg(OH)}_2\,(\text{s}) & & (3).
\end{array}$$

Les réactions de titrage successives sont (1), (2) puis (3). Il est possible de justifier l'ordre du titrage de façon simple. La réaction (1) a lieu avant la réaction (2) (comparaison des constantes d'équilibre des réactions de même stœchiométrie). Pour justifier le titrage prioritaire de HCOOH par rapport à Mg^{2+}, on peut comparer le pH caractéristique du titrage de HCOOH à celui de l'apparition du précipité $Mg(OH)_2$(s) qui marque le début du titrage des ions Mg^{2+}. À la demi-équivalence du titrage de HCOOH on observe $pH = pK_A(HCOOH/HCOO^-) = 4{,}0$. Le pH d'apparition de $Mg(OH)_2$(s) dépend de la concentration initiale en Mg^{2+}. Si on suppose que la concentration initiale en ions Mg^{2+} est compris entre 10^{-1} et 10^{-3} mol·L^{-1}, le pH d'apparition de $Mg(OH)_2$(s) est compris entre 9 et 10, soit très supérieure à 4,0. Le titrage de HCOOH a lieu avant celui de Mg^{2+}.

2. La conductance G est l'inverse de la résistance R de l'échantillon de solution présent dans la cellule de mesure. La conductance s'exprime en siemens S ($1\ \text{S} = 1\ \Omega^{-1}$). la conductivité σ est telle que $G = \dfrac{\sigma}{K}$ avec $K = \dfrac{\ell}{s}$ (caractéristiques géométriques de la cellule). La conductivité σ s'exprime en S·m^{-1}.

3. Nous utilisons un conductimètre (ohmmètre alimenté en courant alternatif). Une mesure de conductance est réalisée sur l'échantillon de solution présent dans la cellule conductimétrique, la conductivité est fournie après prise en compte de la constante de cellule K. Cette constante de cellule peut être mesurée à l'aide d'une solution étalon de chlorure de potassium (solution dont la conductivité est indiquée par la littérature avec précision à la température d'étude).

4. La dilution due à l'ajout de solution titrante doit être négligeable.

5. Pour $0 < n < 2$ mmol, la réaction (1) est observée :

$$\sigma = \lambda^0_{H^+}\frac{n_{H^+}}{V} + 2\lambda^0_{Mg^{2+}/2}\frac{n_{Mg^{2+}}}{V} + \lambda^0_{Cl^-}\frac{n_{Cl^-}}{V} + \lambda^0_{Na^+}\frac{n_{Na^+}}{V}.$$

Ainsi : $\sigma V = C + \lambda^0_{H^+}(n_0 - n_{HO^-}) + \lambda^0_{Na^+} n_{HO^-}$, avec C grandeur constante, n_0 quantité de matière initiale en ions H^+ et $n_{HO^-} = n$ quantité d'ions hydroxyde ajoutée lors du titrage. La fonction $\sigma V = f(n)$ est une droite de coefficient directeur $(\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{H^+}) = -300$ S·cm^2·mol^{-1}.

- Pour $2 < n < 4$ mmol, la réaction (2) est observée :

$$\sigma V = C' + (\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HCOO^-})n$$

avec C' grandeur constante. La fonction $\sigma V = f(n)$ est une droite de coefficient directeur $(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HCOO^-}) = 105$ S·cm^2·mol^{-1}.

- Pour $4 < n < 8$ mmol, la réaction (3) est observée :

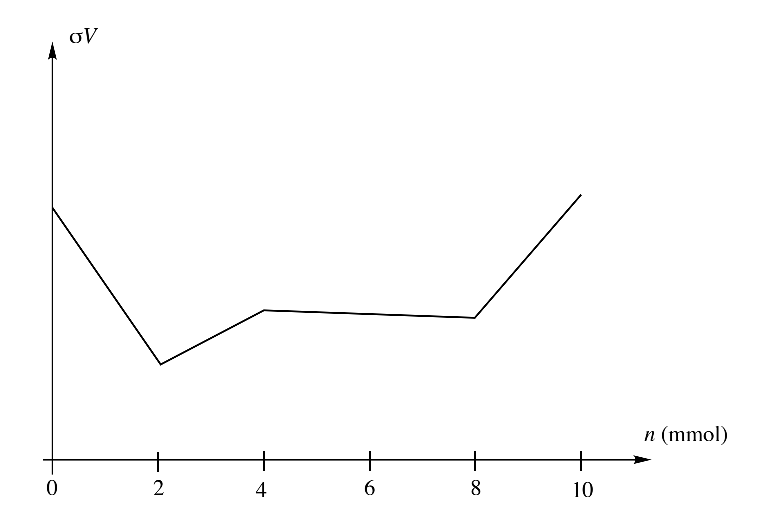
$$\sigma V = C'' + (\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{Mg^{2+}/2})n$$

avec C'' grandeur constante. La fonction $\sigma V = f(n)$ est une droite de coefficient directeur $(\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{Mg^{2+}/2}) = -3$ S·cm^2·mol^{-1}.

- Pour $8 < n$, le titrant est ajouté en excès :

$$\sigma V = C''' + (\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-})n$$

avec C''' grandeur constante. La fonction $\sigma V = f(n)$ est une droite de coefficient directeur $(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-}) = 249$ S·cm^2·mol^{-1}. L'évolution $\sigma V = f(n)$ est représentée à la figure suivante.



8.13 Titrage du sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique

1. La réaction s'écrit :

$$Ni^{2+} \quad + \quad H_2Y^{2-} \quad = \quad [NiY]^{2-} \quad + \quad 2\,H^+.$$

2. La constante d'équilibre K_T° s'exprime par :

$$K_T^\circ = \frac{\left[[NiY]^{2-}\right] h^2}{[Ni^{2+}][H_2Y^{2-}]} = \frac{\left[[NiY]^{2-}\right]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}\frac{[Y^{4-}]h}{[HY^{3-}]}\frac{[HY^{3-}]h}{[H_2Y^{2-}]} = \beta K_{A3}K_{A4}.$$

Application numérique : $K_T^\circ = 10^{2,1}$.

3. En supposant que l'ion Ni^{2+} a été placé en excès, la solution contient (après prise en compte de cette réaction) un mélange d'ions H^+ et Ni^{2+}.

4. La quantité des ions H^+ (ou H_3O^+ en solution aqueuse) est donnée par :

$$n_{H^+} = 2n_{H_2Y^{2-}} = 2c_Y V_{0,Y}.$$

Par ailleurs la quantité d'ions Ni^{2+} est donnée par :

$$n_{Ni^{2+}} = n_{Ni^{2+},0} - n_{H_2Y^{2-}} = c_{Ni}V_{0,Ni} - c_Y V_{0,Y}.$$

5. Les deux réactions de titrage s'écrivent :

$$H^+ \quad + \quad HO^- \quad = \quad H_2O \qquad (1)$$

et :

$$Ni^{2+} \quad + \quad 2\,HO^- \quad = \quad Ni(OH)_2\,(s) \qquad (2).$$

Les constantes d'équilibre valent respectivement $K_{T,1}^\circ = 10^{14}$ et $K_{T,2}^\circ = 10^{14,7}$. Nous assistons au titrage des ions H^+ (premier titrage) puis au titrage des ions Ni^{2+} (deuxième titrage). Notons que la simple comparaison des constantes d'équilibre $K_{T,1}^\circ$ et $K_{T,2}^\circ$ ne justifie pas ce résultat (il convient de comparer $K_{T,1}^\circ$ et $\sqrt{K_{T,2}^\circ}$ afin de retrouver des équations-bilans témoignant d'une même stœchiométrie en espèce

titrante HO^-). Il est possible de justifier l'ordre des titrages *a posteriori* en calculant le pH d'apparition de l'hydroxyde $Ni(OH)_2(s)$ lorsque la concentration en ions Ni^{2+} sera connue.
6. À la première équivalence :

$$(n_{HO^-})_{\text{ajouté}} = c_B V_{e1} = n_{H^+} = 2n_{H_2Y^{2-}} = 2c_Y V_{0,Y}.$$

Application numérique : $c_Y = 0{,}116\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À la deuxième équivalence :

$$(n_{HO^-})_{\text{ajouté depuis } V_{e1}} = c_B(V_{e2} - V_{e1}) = 2(c_{Ni}V_{0,Ni} - c_Y V_{0,Y}).$$

Application numérique : $c_{Ni} = 0{,}094\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

8.14 Ions aluminium en solution aqueuse

1. La solubilité s de l'aluminium(III) est la somme des concentrations des espèces d'aluminium(III) solubles, soit :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)^{2+}]] + [[Al(OH)_4]^-].$$

Pour exprimer les grandeurs x_i, il faut accéder à l'expression de s en fonction de la concentration en ion aluminium(III) : cela suppose d'exprimer chaque concentration en espèce soluble en fonction d'une concentration unique, par exemple celle en ions aluminium(III), lorsque le précipité est présent. L'existence du précipité suppose que le produit de solubilité est vérifié :

$$K_s = [Al^{3+}][HO^-]^3 = [Al^{3+}](\frac{K_e}{h})^3 \qquad \text{et donc :} \qquad [Al^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3}h^3.$$

L'écriture de la constante d'acidité K_A permet d'exprimer la concentration en ions $[Al(OH)^{2+}]$ en fonction de celle en ions aluminium(III) et donc en fonction des exigences de l'énoncé :

$$\left[[Al(OH)^{2+}]\right] = \frac{K_A}{h}[Al^{3+}] \qquad \text{soit :} \qquad \left[[Al(OH)^{2+}]\right] = \frac{K_A K_s}{K_e^3}h^2.$$

Pour les ions tétrahydroxoaluminate(III), la réaction de formation à partir du précipité permet d'établir :

$$K = \frac{\left[[Al(OH)_4]^-\right]}{[HO^-]} = \frac{[[Al(OH)_4]^-][Al^{3+}][HO^-]^3}{[Al^{3+}][HO^-]^4} = \frac{[[Al(OH)_4]^-]K_s h^4}{[Al^{3+}]K_e^4}$$

et donc :

$$\left[[Al(OH)_4]^-\right] = \frac{KK_e^4}{K_s h^4}[Al^{3+}].$$

Ces trois concentrations permettent d'exprimer la grandeur s en fonction de la concentration en ions aluminium(III) :

$$s = [Al^{3+}](1 + \frac{K_A}{h} + \frac{KK_e^4}{K_s h^4}).$$

Les expressions des grandeurs x_i sont donc les suivantes :

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h} + \frac{KK_e^4}{K_s h^4}} \qquad x_2 = \frac{1}{\frac{h}{K_A} + 1 + \frac{KK_e^4}{K_s K_A h^3}}$$

$$x_3 = \frac{\frac{KK_e^4}{K_s h^4}}{1 + \frac{K_A}{h} + \frac{KK_e^4}{K_s h^4}} = \frac{1}{\frac{K_s h^4}{KK_e^4} + \frac{K_s K_A h^3}{KK_e^4} + 1}.$$

2. À pH faible (inférieur à 5), l'espèce majoritaire est l'ion Al^{3+}, à pH intermédiaire (à partir de pH égal à 5), c'est l'ion $[Al(OH)^{2+}]$ et enfin en milieu basique, c'est l'ion tétrahydroxoaluminate. Ceci permet d'assigner les courbes : la courbe A représente x_1, la courbe C x_2 et la courbe B x_3.
3. L'ajout d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium fait croître le pH : lorsque le produit de solubilité est atteint, le précipité d'hydroxyde d'aluminium(III) apparaît. Des pH suffisamment élevés favorisent la formation de l'ion tétrahydroxoaluminate qui est une forme soluble de l'aluminium(III) : à pH élevé, il y a redissolution du précipité. Calcul de pH_1 : supposons que lors de l'apparition du précipité, l'ion Al^{3+} est très majoritaire en solution ($pH < pK_A - 1$). Dans ce cas, parce que la dilution est négligée :

$$[Al^{3+}] = 0{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Al^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3}h^3$$

soit :

$$h = (\frac{c_0 K_e^3}{K_s})^{1/3}.$$

Numériquement : $pH_1 = 3,4$; hypothèse vérifiée : $pH_1 < 4$.
Calcul de pH_2 : lors de la redissolution en milieu basique, il est probable (ici il n'y a pas d'autre possibilité) que l'aluminium est très majoritairement sous forme d'ion tétrahydroxoaluminate. Ainsi :

$$\left[[Al(OH)_4]^-\right] = 0{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{(dilution négligée).}$$

L'écriture de la constante K permet d'accéder à la valeur de pH_2 :

$$K = \frac{\left[[Al(OH)_4]^-\right]}{[HO^-]} = \frac{hc_0}{K_e} \quad \text{et donc :} \quad h = \frac{KK_e}{c_0}.$$

Numériquement : $pH_2 = 10,7$; hypothèse vérifiée : $pH_2 > 6$.
4. La valeur du pH qui assure la quantité maximale de précipité est celle qui assure la valeur minimale de la solubilité, ce qui *numériquement* correspond à l'annulation de la dérivée de s par rapport à h.

$$s = \frac{K_s}{K_e^3}h^3 + \frac{K_A K_s}{K_e^3}h^2 + \frac{KK_e}{h}.$$

La dérivée est donc :

$$\frac{ds}{dh} = \frac{3K_s}{K_e^3}h^2 + \frac{2K_A K_s}{K_e^3}h - \frac{KK_e}{h^2}.$$

La *valeur numérique* de pH_3 est obtenue par résolution numérique de l'équation précédente (h est l'inconnue). Ce qui conduit à résoudre *numériquement* :

$$3.10^{10}h^2 + 2.10^5 h - 10^{-11}h^{-2} = 0.$$

Une programmation sur calculatrice ou une résolution par approximations successives conduit à :

$$pH_3 = 5,49 \approx 5,5.$$

5. C'est à pH_3 que la solubilité est minimale. Calculons la solubilité s_m en ce point. Si la concentration initiale en aluminium est inférieure à cette valeur, il n'y aura pas formation de précipité :

$$s_m = 4{,}5.10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Oxydoréduction



L'oxydoréduction, qui s'inscrit dans la problématique du transfert de particules, met en jeu le **transfert d'électrons**. Ce transfert revêt une importance particulière puisqu'à chaque fois que démarre une voiture, que fonctionne une pile ou que se corrode une structure ce sont des réactions d'échange électronique qui interviennent. Au niveau biologique, la photosynthèse ou la respiration sont orchestrées par un transfert d'électrons ; au niveau industriel de nombreux composés (aluminium Al(s), dichlore Cl_2(g)) sont préparés par une réaction d'oxydoréduction. La classe de première S a vu l'introduction de la notion de couple oxydant-réducteur et l'écriture du bilan d'une réaction d'oxydoréduction, ainsi que la présentation du fonctionnement d'une pile. Dans ce chapitre, nous rappelons la définition d'un couple oxydant-réducteur et l'écriture d'une équation d'oxydoréduction. L'étude quantitative des phénomènes ayant lieu dans une pile requiert l'introduction d'une équation fondamentale : l'équation des potentiels de NERNST. L'utilisation de cette équation permet d'étudier les différents types d'**électrodes** envisageables, d'effectuer le calcul des **constantes d'équilibre** associées aux réactions d'oxydoréduction mais aussi d'évaluer l'influence des réactions de complexation ou de précipitation sur les propriétés oxydoréductrices. Enfin, le cas des **titrages potentiométriques** sera abordé, ainsi qu'une mise en œuvre expérimentale des notions.

1 Généralités sur l'oxydoréduction

1.1 Transfert électronique, vocabulaire

Couples oxydant-réducteur, exemple des couples de l'eau

Définition

Un oxydant (ou forme oxydée) est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Un réducteur (ou forme réduite) est une espèce susceptible de fournir un ou plusieurs électrons.

Ce transfert électronique est représenté de façon symbolique sous la forme d'une **demi-équation** de la forme :

$$Ox \quad + \quad n\,e^- \quad = \quad Red$$

(*Ox* désigne la forme oxydée tandis que *Red* désigne la forme réduite). Ainsi dans l'échange

électronique noté :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu\,(s),$$

l'ion Cu^{2+} désigne l'**oxydant** (la forme oxydée) et le cuivre Cu(s) désigne le **réducteur** (ou la forme réduite).

Définition

Un couple oxydant-réducteur est un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Il est traditionnellement noté sous la forme Ox/Red.



Notons ici l'usage qui, dans l'écriture d'un couple oxydant-réducteur, place l'oxydant en premier. Il convient évidemment d'être capable de s'assurer qu'un énoncé respecte cet usage.

Ici, l'exemple fourni engageait le couple oxydant-réducteur $Cu^{2+}/Cu(s)$. L'échange existant dans :

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2\,(g)$$

met en jeu le couple $H^+/H_2(g)$.

Définition

L'espèce oxydée *Ox* d'un couple oxydant-réducteur subit une réduction lors de la transformation :

$$Ox + n\,e^- = Red$$

tandis qu'une espèce réduite *Red* subit une oxydation lors du passage :

$$Red = Ox + n\,e^-.$$

Ainsi lors de la réaction :

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2\,(g),$$

l'ion H^+ subit une **réduction** tandis que le dihydrogène $H_2(g)$ subit une **oxydation** à l'occasion de la transformation :

$$H_2\,(g) = 2\,H^+ + 2e^-.$$

Notons que l'eau H_2O intervient dans les deux couples oxydant-réducteur suivants.

• Couple $H_2O/H_2(g)$ où elle joue le rôle de forme **oxydée**. La demi-équation associée s'écrit :

$$2\,H^+ + 2\,e^- + H_2O = H_2\,(g) + H_2O$$

ou plus simplement :

$$2\,H^+ + 2e^- = H_2\,(g).$$


Notons que les couples $H_2O/H_2(g)$ et $H^+/H_2(g)$ ne sont qu'un seul et même couple oxydant-réducteur.

• Couple $O_2(g)/H_2O$ où elle joue le rôle de forme **réduite**. La demi-équation associée s'écrit :

$$O_2\ (g) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad 2\,H_2O.$$

Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'**échange électronique** entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple. Ce transfert électronique peut être décomposé en **deux demi-équations** ne faisant intervenir qu'un seul couple à chaque fois. Traditionnellement une réaction d'oxydoréduction prend la forme :

$$a\,Ox_1 \quad + \quad b\,Red_2 \quad = \quad a\,Red_1 \quad + \quad b\,Ox_2$$

(engageant les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2). Ainsi lorsqu'une lame de zinc est placée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} (bleue), un dépôt de cuivre métallique apparaît sur la lame et un affaiblissement de la teinte bleue est observé. Cette observation est expliquée par la réaction d'oxydoréduction :

$$Cu^{2+} \quad + \quad Zn\ (s) \quad = \quad Cu\ (s) \quad + \quad Zn^{2+}.$$

Cette réaction est décomposable en **deux demi-réactions** :

$$Cu^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Cu\ (s)$$

et :

$$Zn\ (s) \quad = \quad Zn^{2+} \quad + \quad 2\,e^-.$$

Les électrons ne possèdent qu'une très faible durée de vie en solution aqueuse : le transfert de charge en solution est assuré par l'intermédiaire d'ions. Le processus d'échange électronique reste localisé à **l'interface métal/solution**.

Exemples à connaître

Quelques **oxydants** classiques sont fréquemment utilisés :
- ion permanganate MnO_4^- (intervenant dans le couple MnO_4^-/Mn^{2+})
- ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)
- peroxyde d'hydrogène (*eau oxygénée*) H_2O_2 (couple H_2O_2/H_2O)
- dichlore $Cl_2(g)$ (couple $Cl_2(g)/Cl^-$).
- ion hypochlorite ClO^- (couple ClO^-/Cl^-). L'ion hypochlorite est la base conjuguée de l'acide hypochloreux HClO, il est l'un des constituants de l'eau de JAVEL.

Quelques **réducteurs** fréquents :
- sodium métallique Na(s) (couple $Na^+/Na(s)$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- magnésium métallique Mg(s) (couple $Mg^{2+}/Mg(s)$, il s'agit d'un réducteur puissant)
- ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$).

1.2 Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Une première méthode permettant d'équilibrer une réaction d'oxydoréduction consiste à écrire les deux demi-équations correspondant à chacun des deux couples engagés et à équilibrer préalablement chacune des demi-équations.

Étape 1 : comment équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction.
La réaction est écrite sous la forme :

$$\alpha\, Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e}^- \quad + \quad p\,\mathrm{H}^+ \qquad = \qquad \beta\, Red \quad + \quad q\,\mathrm{H_2O}$$

- Choisir α et β de façon à assurer la conservation de l'élément chimique commun aux espèces *Ox* et *Red*.
- Choisir le couple (p,q) pour assurer la conservation des éléments chimiques O et H.
- Équilibrer enfin les charges en utilisant des électrons (adapter la valeur de n).



Nous choisissons dans ce chapitre la notation H^+ (ou $H^+(aq)$) pour désigner le solvant protoné. Certains chimistes préfèrent la notation H_3O^+ qui leur semble plus proche de la réalité, mais qui désigne ici la même entité. De nombreuses recherches (tant théoriques qu'expérimentales) sont toujours menées pour accéder à la structure précise du solvant protoné (ni H^+, ni H_3O^+ ne décrit la structure réelle).
Il conviendra le cas échéant de se plier aux exigences d'un énoncé et de savoir équilibrer les demi-équations en utilisant des ions H_3O^+ en lieu et place des ions H^+ : cela ajoute une étape, à partir de la demi-équation :

$$\alpha\, Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e}^- \quad + \quad p\,\mathrm{H}^+ \qquad = \qquad \beta\, Red \quad + \quad q\mathrm{H_2O}$$

on ajoute p molécules d'eau à gauche et à droite pour obtenir :

$$\alpha\, Ox \quad + \quad n\,\mathrm{e}^- \quad + \quad p\,\mathrm{H_3O}^+ \qquad = \qquad \beta\, Red \quad + \quad (p+q)\,\mathrm{H_2O}.$$

Étape 2 : comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction.
Une fois que les demi-équations engageant les deux couples oxydant-réducteur ont été équilibrées, il convient de multiplier le cas échéant chacune des demi-équations afin d'égaler le nombre d'électrons échangés. Il reste alors à additionner les deux demi-équations et à annuler les espèces identiques (les électrons en particulier doivent disparaître).



Les multiplications de chacune des demi-équations permettant d'égaler le nombre d'électrons échangés ne sont pas uniques. On privilégie la situation permettant d'écrire un bilan avec des coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

Étape 3 : vérification (tous les éléments chimiques sont-ils convenablement équilibrés ?)
Envisageons à titre d'exemple l'oxydation des ions fer(II) Fe^{2+} par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$. Les couples engagés sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Les deux demi-équations équilibrées sont :

$$\mathrm{Fe}^{2+} \qquad = \qquad \mathrm{Fe}^{3+} \quad + \quad \mathrm{e}^-$$

et :

$$6\,e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O.$$

La première demi-équation est multipliée par 6, les demi-équations sont additionnées pour fournir l'équation d'oxydoréduction :

$$6\,Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ = 6\,Fe^{3+} + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O.$$



Une telle écriture suppose que les couples oxydant-réducteur envisagés existent en milieu acide (la réaction est équilibrée avec des ions H^+). Dans le cas de couples évoluant en milieu basique, il est nécessaire d'équilibrer l'équation d'oxydoréduction en faisant intervenir des ions hydroxyde HO^-. Une méthode consiste à équilibrer fictivement la réaction en milieu acide puis à faire disparaître les ions H^+ en ajoutant autant d'ions HO^- que d'ions H^+ présents. Il faut évidemment ajouter autant d'ions HO^- aux réactifs et aux produits, les ions H^+ disparaissent en considérant que H^++HO^- forment la molécule d'eau H_2O.

Exercice résolu

Oxydation du cuivre et les ions nitrate

Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples NO_3^-/NO(g) et Cu^{2+}/Cu(s) en milieu acide et témoignant de l'oxydation du cuivre Cu(s) par les ions nitrate.

Réponse :

Écrivons les deux demi-équations d'oxydoréduction :

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO\,(g) + 2\,H_2O$$
$$Cu\,(s) = Cu^{2+} + 2\,e^-.$$

Il convient alors de multiplier la première demi-équation d'oxydoréduction par 2 et la deuxième demi-équation par 3. L'addition des demi-équations ainsi multipliées fournit la réaction d'oxydoréduction sous la forme :

$$3\,Cu\,(s) + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ = 3\,Cu^{2+} + 2\,NO\,(g) + 4\,H_2O.$$

Il s'agit de la réaction observée lorsqu'on fait agir de l'acide nitrique sur du cuivre métallique.

Considérons le cas des ions cyanure CN^- oxydés par les ions permanganate MnO_4^- en milieu basique. Les couples engagés (en milieu basique) sont MnO_4^-/MnO_2(s) et CNO^-/CN^-. Le but est d'équilibrer la réaction d'oxydoréduction. La réaction est tout d'abord équilibrée en milieu acide en utilisant la méthode décrite précédemment :

$$2\,MnO_4^- + 2\,H^+ + 3\,CN^- = 2\,MnO_2\,(s) + 3\,CNO^- + H_2O.$$

Afin d'équilibrer la réaction en milieu basique, deux ions HO^-sont ajoutés aux réactifs et aux produits ; deux ions H^+ associés à deux ions HO^- forment deux molécules d'eau H_2O.

L'équation s'écrit alors :

$$2\,MnO_4^- \quad + \quad 2\,H_2O \quad + \quad 3\,CN^- \quad = \quad 2\,MnO_2\,(s) \quad + \quad 3\,CNO^- \quad + \quad H_2O \quad + \quad 2\,HO^-$$

et après simplification (élimination d'eau pour les réactifs et les produits) il vient :

$$2\,MnO_4^- \quad + \quad H_2O \quad + \quad 3\,CN^- \quad = \quad 2\,MnO_2\,(s) \quad + \quad 3\,CNO^- \quad + \quad 2\,HO^-.$$

Exercice résolu

Oxydation du diiode par les ions bromate

Équilibrer la réaction d'oxydoréduction engageant les couples BrO_3^-/BrO^- et IO_3^-/I_2 en milieu basique et témoignant de l'oxydation du diiode I_2 par les ions bromate BrO_3^-.

Réponse :

Les deux demi-équations sont écrites en milieu acide :

$$BrO_3^- \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad BrO^- \quad + \quad 2\,H_2O$$
$$I_2 \quad + \quad 6\,H_2O \quad = \quad 2\,IO_3^- \quad + \quad 12\,H^+ \quad + \quad 10\,e^-.$$

Il convient alors de multiplier la première demi-équation d'oxydoréduction par 5 et la deuxième demi-équation par 2. L'addition des demi-équations ainsi multipliées fournit, après simplification, une réaction écrite sous la forme :

$$5\,BrO_3^- \quad + \quad 2\,I_2 \quad + \quad 2\,H_2O \quad = \quad 5\,BrO^- \quad + \quad 4\,IO_3^- \quad + \quad 4\,H^+.$$

Afin d'obtenir une réaction équilibrée en milieu basique, il suffit d'ajouter 4 ions hydroxyde HO^- dans chaque membre de l'équation-bilan et de procéder aux simplifications qui s'imposent, compte tenu du fait que la combinaison d'un ion H^+ et d'un ion HO^- conduit à une molécule d'eau H_2O. La réaction s'écrit enfin :

$$5\,BrO_3^- \quad + \quad 2\,I_2 \quad + \quad 4\,HO^- \quad = \quad 5\,BrO^- \quad + \quad 4IO_3^- \quad + \quad 2\,H_2O.$$

1.3 Nombres d'oxydation

Nombres d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou dans une molécule. Il s'agit de la **charge** que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif, en supposant évidemment connues la structure moléculaire ou ionique, ainsi que les électronégativités relatives. Une réaction d'oxydoréduction étant une réaction de transfert d'électrons, elle s'accompagne de la **variation du nombre d'oxydation** de plusieurs éléments chimiques.


Un nombre d'oxydation est traditionnellement écrit en chiffres romains.

Détermination pratique du nombre d'oxydation

- **Corps simples diatomiques** (exemple : H_2 ou O_2)
  Les liaisons H–H et O=O doivent être rompues en attribuant un nombre égal d'électrons à chacun des atomes. Les atomes sont alors neutres : le nombre d'oxydation est dans chacun des cas égal à zéro. Ce résultat est généralisable à n'importe quel atome engagé dans un corps simple diatomique.
- **Ions simples**
  Le nombre d'oxydation est égal à la charge algébrique de l'ion. Ainsi dans l'ion sodium Na^+, le nombre d'oxydation (noté *n.o.*) du sodium est égal à +I. Dans l'ion fer Fe^{3+}, le nombre d'oxydation du fer vaut +III. Dans l'ion chlorure Cl^-, le nombre d'oxydation du chlore est −I.
- **Molécules et ions complexes**
  La somme des nombres d'oxydation relatifs à chacun des atomes de l'édifice est égale à la charge globale de l'ion (et donc à zéro dans le cas d'une molécule).

Exemples
La molécule H–Cl est considérée comme l'association ionique H^+Cl^- après rupture de la liaison (le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène). Ainsi :

$$n.o.(\mathrm{H}) = +\mathrm{I} \qquad \text{et} \qquad n.o.(\mathrm{Cl}) = -\mathrm{I}$$

dans la molécule HCl.
La molécule CO_2 est considérée comme l'association ionique $O^{2-}C^{4+}O^{2-}$ (l'oxygène est plus électronégatif que le carbone). Ainsi :

$$n.o.(\mathrm{C}) = +\mathrm{IV} \qquad \text{et} \qquad n.o.(\mathrm{O}) = -\mathrm{II}$$

dans la molécule CO_2.
Dans la plupart des cas le nombre d'oxydation relatif à l'hydrogène est égal à +I. Il existe quelques exceptions qui peuvent être rationalisées à partir de l'électronégativité des éléments et à partir de la structure des édifices. Ainsi les ions hydrure (H^-) témoignent de :

$$n.o.(\mathrm{H}) = -\mathrm{I}.$$

Dans le dihydrogène H_2 on observe :

$$n.o.(\mathrm{H}) = 0.$$

Considérons l'ion tétrahydruroborate BH_4^-. L'électronégativité de l'hydrogène est supérieure à l'électronégativité du bore, l'édifice est envisagé sous la forme B^{3+},$4H^-$ qui permet d'affecter sans difficulté aux atomes d'hydrogène dans cette structure le nombre d'oxydation :

$$n.o.(\mathrm{H}) = -\mathrm{I}.$$

Dans la plupart des cas le nombre d'oxydation relatif à l'oxygène est égal à −II. Il existe là aussi des exceptions qui peuvent être rationnalisées à partir de l'électronégativité des éléments et à partir de la structure des édifices. Ainsi dans le dioxygène O_2 :

$$n.o.(\mathrm{O}) = 0$$

et dans les peroxydes $R-O-O-R$:

$$n.o.(\mathrm{O}) = -\mathrm{I}.$$

Nous pouvons illustrer ce dernier résultat par le cas du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée). La structure du peroxyde est de type H–O–O–H, la molécule est considérée comme l'association $H^+O_2^{2-}H^+$ (l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène). La structure symétrique pour les atomes d'oxygène dans l'ion O_2^{2-} a pour conséquence l'attribution d'un nombre d'oxydation égal à $-\mathrm{I}$ pour chacun des atomes d'oxygène. Considérons désormais l'ion sulfate SO_4^{2-} de formule de LEWIS représentée à la figure 9.1.

FIGURE 9.1 – Structure de LEWIS de l'ion sulfate SO_4^{2-}

La rupture des liaisons conduit au résultat suivant :

$$n.o.(\mathrm{S}) = +\mathrm{VI} \qquad \text{et :} \qquad n.o.(\mathrm{O}) = -\mathrm{II}.$$

Notons que chacun des atomes d'oxygène possède le même nombre d'oxydation. Attention à ne pas répondre trop vite, les cas sont quelquefois plus compliqués. Ainsi au sein de l'ion thiosulfate de formule de LEWIS représentée à la figure 9.2, les deux atomes de soufre ne sont pas équivalents et ne possèdent pas le même nombre d'oxydation.

FIGURE 9.2 – Structure de LEWIS de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$

Dans l'ion thiosulfate :

$$n.o.(\mathrm{O}) = -\mathrm{II},$$

pour l'atome de soufre central :

$$n.o.(\mathrm{S}) = +\mathrm{IV}$$

et pour l'atome de soufre périphérique :

$$n.o.(\mathrm{S}) = 0$$

Dans les édifices complexes, la connaissance de la structure est indispensable à la détermination correcte des nombres d'oxydation. Considérons l'exemple de l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ dont la formule de LEWIS est représentée à la figure 9.3. L'électronégativité de l'oxygène est supérieure à l'électronégativité du soufre.

FIGURE 9.3 – Structure de LEWIS de l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$

On observe 6 atomes d'oxygène de nombre d'oxydation : $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$
et 2 atomes d'oxygène de nombre d'oxydation : $n.o.(\text{O}) = -\text{I}$.
Les deux atomes de soufre sont au nombre d'oxydation : $n.o.(\text{S}) = +\text{VI}$.

Définition

On appelle oxyde un édifice pour lequel l'oxygène est au nombre d'oxydation $-\text{II}$.

Ainsi CO et CO_2 désignent deux oxydes de carbone (le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone) et Na_2O désigne l'oxyde de sodium (ions Na^+ et O^{2-}).

Nombres d'oxydation extrêmes et classification périodique

Les nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique sont toujours recherchés dans un intervalle fini de valeurs, intervalle dépendant de la nature de l'élément chimique étudié. Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation envisageables pour un élément chimique peuvent être déterminés à partir de la **position de l'élément chimique dans la classification périodique des élements** (et donc à partir de l'écriture de la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément chimique étudié, dans son état fondamental).

Ainsi, un élément chimique appartenant à la ligne numéro *n* de la classification périodique pourra être présent sous une forme **oxydée** correspondant, au maximum, à la **perte de l'intégralité des électrons de valence** de l'atome. Ce même élément chimique pourra être présent sous une forme **réduite** correspondant, au maximum, à la **saturation de la couche de valence de l'atome**. Parmi les différentes possibilités offertes (oxydation ou réduction de l'atome), certaines sont évidemment privilégiées, et toutes ne sont pas observées, comme ceci est mis en évidence dans les exemples suivants. Considérons l'atome de fluor F ($Z = 9$), la configuration de l'atome à l'état fondamental s'écrit :

$$1s^2\,2s^2\,2p^5.$$

Le fluor n'est rencontré en pratique qu'au nombre d'oxydation 0 (dans le difluor F_2) ou $-\text{I}$ (dans les ions fluorure F^-). On ne connaît pas de nombre d'oxydation positif du fluor, même si *a priori* nous aurions pu envisager le départ des électrons de valence. Considérons l'atome d'oxygène O ($Z = 8$), la configuration de l'atome à l'état fondamental s'écrit :

$$1s^2\,2s^2\,2p^4.$$

L'oxygène est rencontré la plupart du temps au nombre d'oxydation $-\text{II}$ (ions oxyde) ou au nombre d'oxydation 0 (dioxygène). Le seul cas de nombre d'oxydation positif de l'oxygène

se limite à la molécule OF_2, pour laquelle l'oxygène est au nombre d'oxydation +II. Il existe des élements chimiques pour lesquels les nombres d'oxydation extrêmes sont tous les deux observés : c'est le cas du phosphore ($Z = 15$), du soufre ($Z = 16$) et du chlore ($Z = 17$). Les configurations électroniques des atomes dans l'état fondamental s'écrivent respectivement :

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$$
$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$$
$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5.$$

Les nombres d'oxydation extrêmes du phosphore sont −III et +V. On rencontre le phosphore (−III) dans PH_3 et le phosphore (+V) dans PO_4^{3-}. Les nombres d'oxydation extrêmes du soufre sont −II et +VI. On rencontre le soufre (−II) dans H_2S et le soufre (+VI) dans SO_3. Les nombres d'oxydation extrêmes du chlore sont −I et +VII. On rencontre le chlore (−I) dans Cl^- et le chlore (+VII) dans ClO_4^-.

Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'**oxydation** s'accompagne de l'**augmentation** du nombre d'oxydation d'un atome, tandis qu'une **réduction** s'accompagne de la **diminution** du nombre d'oxydation d'un atome. La variation du nombre d'oxydation constatée est égale au nombre d'électrons échangés. Une méthode utilisant les nombres d'oxydation permet d'équilibrer les demi-équations d'oxydoréduction (puis les réactions d'oxydoréduction).

Étape 1 : comment équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction.

- Écrire réactifs et produits, identifier le couple oxydant-réducteur Ox/Red engagé dans la demi-équation et adapter les coefficients stœchiométriques α et β relatifs aux espèces *Ox* et *Red* de façon à assurer la conservation de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur (hors O et H).
- Déterminer les nombres d'oxydation relatifs aux atomes subissant une oxydation ou subissant une réduction.
- Calculer la variation du nombre d'oxydation (correspondant au nombre d'électrons échangés), et équilibrer le nombre d'électrons échangés.
- Équilibrer les charges avec des ions H^+ puis les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau H_2O.

Étape 2 : comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction.

Une fois que les demi-équations engageant les deux couples oxydant-réducteur ont été équilibrées, il convient de multiplier le cas échéant chacune des demi-équations afin d'égaler le nombre d'électrons échangés. Il reste alors à additionner les deux demi-équations et à annuler les espèces identiques (les électrons en particulier doivent disparaître).

Étape 3 : vérification (tous les éléments chimiques sont-ils convenablement équilibrés ?)

Considérons le cas où les ions fer(II) Fe^{2+} sont oxydés par les ions permanganate MnO_4^-. Les couples oxydant-réducteur engagés sont Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+}. Le but est d'écrire la réaction d'oxydoréduction en utilisant les nombres d'oxydation. Les réactifs mettent en jeu le fer au nombre d'oxydation +II et le manganèse au nombre d'oxydation +VII. Les produits font intervenir le fer au nombre d'oxydation +III et le manganèse au nombre d'oxydation

+II. Le fer a subi une oxydation et le manganèse une réduction. Concernant le fer, la variation du nombre d'oxydation est égale à 1, la demi-équation s'équilibre très simplement par :

$$Fe^{2+} \quad = \quad Fe^{3+} \quad + \quad e^{-}.$$

Pour le manganèse la variation du nombre d'oxydation vaut 5, il y a donc 5 électrons échangés par ion permanganate réduit. Il reste à équilibrer les charges (avec des ions H^{+}) et les atomes d'oxygène (avec des molécules d'eau H_2O) pour obtenir :

$$MnO_4^{-} \quad + \quad 8\,H^{+} \quad + \quad 5\,e^{-} \quad = \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O.$$

Il convient de multiplier par 5 la première demi-équation d'oxydoréduction pour obtenir l'équation d'oxydoréduction sous la forme :

$$MnO_4^{-} \quad + \quad 8\,H^{+} \quad + \quad 5\,Fe^{2+} \quad = \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O \quad + \quad 5\,Fe^{3+}.$$



Attention aux situations dans lesquelles oxydant et réducteur d'un couple oxydant-réducteur ne contiennent pas le même nombre d'atome subissant l'échange électronique. Dans le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ le nombre d'oxydation du chrome est égal à +VI dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ (l'oxygène est au nombre d'oxydation −II) et est égal à +III dans l'ion Cr^{3+}. Comme la réduction d'un ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ fournit deux ions Cr^{3+}, le nombre d'électrons échangé pour cette réduction est alors égal à $2 \times (6-3) = 6$ électrons.

Exercice résolu

Nombres d'oxydation de dérivés de l'uranium

Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans : UO_2, UO_3, U_3O_8

Réponse :

Dans le cas du dioxyde d'uranium UO_2 ou du trioxyde d'uranium UO_3, le nombre d'oxydation relatif à chacun des atomes d'oxygène vaut $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$. En conséquence le nombre d'oxydation relatif à l'uranium vaut +IV dans le cas de UO_2 et +VI dans le cas de UO_3. La réaction qui permettra la transformation du dioxyde d'uranium en trioxyde d'uranium est une réaction d'oxydoréduction (précisément une oxydation).

Dans le cas de l'oxyde U_3O_8, nous obtenons un nombre d'oxydation de l'uranium fractionnaire, égal à $16/3$. Ceci signifie que les différents atomes d'uranium ne sont pas au même nombre d'oxydation ($16/3$ est un nombre d'oxydation moyen). Il s'agit d'un oxyde dit **à valence mixte**. Dans les oxydes courants comme UO_2 ou UO_3, l'uranium est au nombre d'oxydation +IV ou +VI. On peut raisonnablement penser qu'il en est de même dans U_3O_8 qui contient deux atomes d'uranium de nombre d'oxydation +VI et un atome d'uranium de nombre d'oxydation +IV.

Exercice résolu

Nombres d'oxydation de dérivés oxydés du chlore

Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les édifices suivants : $HClO_4$, ClO_4^-, ClO_3^-.

Réponse :

Dans le cas de l'acide perchlorique $HClO_4$, des ions perchlorate ClO_4^- et des ions chlorate ClO_3^-, le nombre d'oxydation relatif à chacun des atomes d'oxygène vaut $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$. Le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans l'acide perchlorique vaut $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$. En conséquence, le nombre d'oxydation relatif au chlore vaut $+$V dans le cas des ions ClO_3^- et $+$VII dans le cas des ions ClO_4^- ou de l'acide $HClO_4$. Ainsi la réaction qui permet le passage de l'acide perchlorique aux ions perchlorate n'est pas une réaction d'oxydoréduction (c'est une réaction acido-basique) tandis que la réaction permettant de transformer des ions chlorate en ions perchlorate est une réaction d'oxydoréduction (précisément une oxydation).

1.4 Vocabulaire

Certaines espèces intervenant dans des réactions d'oxydoréduction particulières portent des noms à connaître.

Définition

Une espèce se comportant comme un donneur d'électrons dans un couple et comme accepteur d'électrons dans un autre couple est qualifié d'**ampholyte oxydoréducteur**.

Ainsi l'ion fer(II) Fe^{2+} est un ampholyte oxydoréducteur, il intervient dans deux couples d'oxydoréduction : Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe(s)$.

Définition

Une réaction de **dismutation** voit le nombre d'oxydation d'un même élément augmenter et diminuer simultanément.

Ainsi la réaction :

$$Cu^+ \quad + \quad Cu^+ \quad = \quad Cu\,(s) \quad + \quad Cu^{2+}$$

est une réaction de **dismutation**. Le cuivre de nombre d'oxydation $+$I est transformé en cuivre de nombre d'oxydation 0 et en cuivre de nombre d'oxydation $+$II. Notons que la réaction inverse transformant un élément chimique présent sous deux nombres d'oxydation différents en une espèce contenant l'élément chimique à un nombre d'oxydation intermédiaire est appelée **rétrodismutation** ou plus couramment **médiamutation**. Ainsi :

$$2\,H_2O \quad + \quad 2\,MnO_4^- \quad + \quad 3\,Mn^{2+} \quad = \quad 5\,MnO_2 \quad + \quad 4\,H^+$$

est une **médiamutation** : le manganèse de nombre d'oxydation +VII et +II est transformé en manganèse de nombre d'oxydation intermédiaire égal à +IV.

2 Étude des piles

2.1 Définitions, structure d'une pile

Pile et demi-pile

Une **pile** est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de **deux demi-piles** contenant les deux membres d'un couple oxydant-réducteur. Dans de nombreuses situations il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles. Chaque demi-pile constitue alors une **cellule distincte** dont la communication est assurée par une **circulation d'ions** (pont ionique ou pont salin entre les deux demi-piles).

Électrodes, schématisation d'une pile

Une **électrode** est un système constitué de deux phases conductrices en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge (d'une phase vers l'autre). La séparation entre ces deux phases (qui correspond physiquement à une surface dans l'espace) est notée par un trait /. Ces deux phases diffèrent par la nature des porteurs de charge : dans une phase la conduction est assurée en général par les électrons (c'est très souvent un métal, ce peut aussi être du graphite qui est un conducteur électronique), dans l'autre phase la conduction est assurée par des ions ; il s'agit donc d'un électrolyte. C'est essentiellement le conducteur électronique qui est en contact avec l'extérieur (il constitue alors une des bornes de la pile).

Définition

Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux conducteurs correspond à une réduction, l'électrode est qualifiée de **cathode**. Lorsque la réaction de transfert d'électron à l'interface entre les deux conducteurs correspond à une oxydation, l'électrode est qualifiée d'**anode**.

Une pile est la réunion de **deux électrodes** (ou **demi-piles**). Pour assurer la séparation parfois nécessaire entre les deux demi-piles, tout en assurant le contact électrique, on utilise un **pont salin** dans lequel il existe des ions mais la nature du milieu (gel ou verre poreux) empêche le mélange par convection.

 Le pont salin est représenté symboliquement par //.

Exemple de schématisation de pile

Soit une demi-pile constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution contenant un mélange des ions fer(III) Fe^{3+} et fer(II) Fe^{2+}. Cette demi-pile est notée Pt/Fe^{3+},Fe^{2+}//. Considérons la pile DANIELL constituée d'une demi-pile (électrode de zinc trempant dans

une solution d'ions zinc(II) Zn^{2+}) reliée à une deuxième demi-pile (électrode de cuivre trempant dans une solution d'ions cuivre(II) Cu^{2+}). Cette pile est notée conventionnellement :

$$Zn(s)/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu(s).$$

Le zinc et le cuivre, métalliques, jouent le rôle de **bornes** de la pile. Par convention, la différence de potentiel électrique aux bornes d'une pile bénéficiant de la notation précédente est égale, en grandeur et en signe au potentiel électrique de la borne métallique conductrice de droite moins celui de la borne conductrice de gauche. La **force électromotrice** (*f.e.m.*) est la valeur limite de cette différence de potentiel électrique pour un courant nul à travers la cellule. On parle aussi de **tension à vide**.


Cette situation est celle observée lorsque la pile est connectée à un voltmètre dont la résistance interne est par construction très élevée.

2.2 Étude de la pile DANIELL

Observation expérimentale

Nous avons vu que la pile DANIELL est constituée de deux demi-piles engageant les couples $Zn^{2+}/Zn(s)$ et $Cu^{2+}/Cu(s)$. La représentation schématique de la pile est :

$$Zn(s)/Zn^{2+}//Cu^{2+}/Cu(s).$$

Le circuit extérieur est relié à un voltmètre (voir la représentation du dispositif figure 9.4).

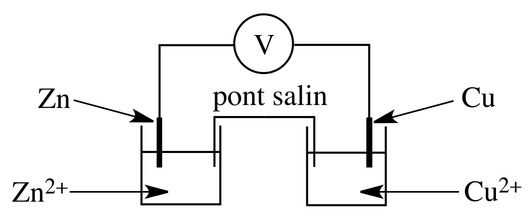


FIGURE 9.4 – Pile DANIELL

Le **pont salin** est constitué d'un gel (agar-agar) saturé par une solution ionique type nitrate de potassium $K^+NO_3^-$ ou chlorure de potassium K^+Cl^-.

Expérimentalement une différence de potentiel est observée entre les deux bornes de la pile, le cuivre constitue le pôle positif tandis que le zinc constitue le pôle négatif. Si les deux pôles de la pile sont désormais reliés à une résistance, l'électrode en zinc est attaquée alors que la solution (bleue) contenant les ions cuivre (II) Cu^{2+} se décolore. La différence de potentiel observée (*f.e.m.* ou tension à vide) dépend de la composition de la pile, c'est-à-dire de la concentration en ions Cu^{2+} et Zn^{2+}.

On observe à 298 K les résultats expérimentaux suivants :

$[Zn^{2+}]$ / mol·L^{-1}	$5,00.10^{-3}$	$5,00.10^{-2}$	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-1}$
$[Cu^{2+}]$ / mol·L^{-1}	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-2}$	$5,00.10^{-3}$
f.e.m. / V	1,16	1,11	1,09	1,04

Les aspects quantitatifs seront développés plus loin.

Fonctionnement de la pile, interprétation

La réaction spontanée engageant le zinc Zn(s) et les ions cuivre(II) Cu^{2+} a été vue précédemment (lors du contact d'une lame de zinc avec une solution d'ions cuivre(II) Cu^{2+}) :

$$\mathrm{Zn(s)} \quad + \quad \mathrm{Cu^{2+}} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{Cu\ (s)}.$$

Dans ce cas, le système siège de la réaction chimique est susceptible d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur (essentiellement un transfert thermique au solvant). Dans la pile étudiée les couples oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu(s) et Zn^{2+}/Zn(s) sont **séparés** : il n'y a plus d'interface entre la lame de zinc et la solution contenant les ions Cu^{2+}. L'échange électronique a toujours lieu entre l'électrode de zinc et la solution d'ions cuivre (II) Cu^{2+} mais cet échange oblige une **circulation d'électrons** dans le circuit extérieur. De cette façon le flux d'énergie est **canalisé** : les électrons transportent une énergie exploitable sous forme électrique. Le fonctionnement de la pile est résumé sur la figure 9.5.

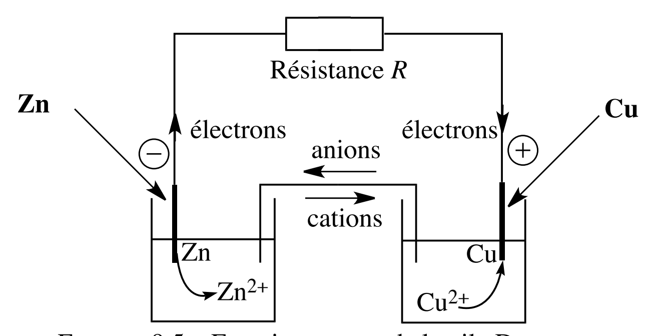


FIGURE 9.5 – Fonctionnement de la pile DANIELL

À l'interface zinc/solution a lieu l'oxydation :

$$\mathrm{Zn\ (s)} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \qquad \text{(anode)},$$

les électrons sont libérés dans le circuit extérieur. Parvenant à l'électrode de cuivre, une réduction des ions cuivre(II) Cu^{2+} a lieu selon :

$$\mathrm{Cu^{2+}} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \quad = \quad \mathrm{Cu\ (s)} \qquad \text{(cathode)}.$$

L'attaque de l'électrode de zinc et la décoloration de la solution bleue d'ions cuivre(II) Cu^{2+} sont ainsi expliquées. Notons le caractère indispensable du pont salin, qui maintient l'électroneutralité des deux demi-piles. Dans le pont salin les ions sont en mouvement, les

anions rejoignent la demi-pile contenant le couple oxydant-réducteur Zn^{2+}/Zn(s) (et donc l'**anode**) tandis que les cations rejoignent la demi-pile contenant le couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu(s) (et donc la **cathode**).



Dans l'écriture conventionnelle d'une pile, le pôle positif est traditionnellement placé à droite ; la pile DANIELL est schématisée :

$$\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+} \ // \ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$$

plutôt que :

$$\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+} \ // \ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}.$$

La force électromotrice est alors positive.

La somme des équations ayant lieu à la cathode et à l'anode (ne faisant pas intervenir d'électron) constitue l'équation-bilan de fonctionnement de la pile, il s'agit de **l'équation de pile** (qui est une réaction spontanée, c'est-à-dire ayant lieu sans apport extérieur d'énergie). Dans le cas de la pile DANIELL, l'équation de pile s'écrit :

$$\text{Zn (s)} \quad + \quad \text{Cu}^{2+} \qquad = \qquad \text{Zn}^{2+} \quad + \quad \text{Cu (s)}.$$

Une étude quantitative des phénomènes de pile nécessite une introduction précise de la notion de **potentiel d'électrode** et de **potentiel d'oxydoréduction**.

2.3 Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction

La différence de potentiel mesurée entre les bornes d'une pile dépend des réactions se déroulant à chaque électrode. Si on souhaite comparer le comportement de deux électrodes, il est nécessaire que l'une des deux électrodes soit, par convention, une électrode toujours identique qui servira à la constitution de la pile.

Potentiel (relatif) d'électrode

Par convention le **potentiel d'électrode** relatif à une électrode donnée correspond à la **force électromotrice** (*f.e.m.* ou tension à vide) de la pile dont le pôle de droite (dans la représentation conventionnelle de la pile) est constitué par l'**électrode considérée** et dont le pôle de gauche est constitué d'une **électrode standard à hydrogène**.

Une électrode standard à hydrogène fait intervenir le couple H^+/H_2(g). L'électrode est constituée de platine, au contact d'une solution contenant des ions H^+ ($a_{H^+} = 1$) et dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $p_{H_2} = 1$ bar. Par convention, son potentiel est pris égal à 0,00 V **quelle que soit la température**.


Notons que le potentiel relatif d'électrode est une grandeur **algébrique**.

Potentiel d'oxydoréduction

Le **potentiel d'oxydoréduction** est une grandeur thermodynamique associée à un couple oxydant-réducteur. Il correspond au **potentiel d'équilibre** d'une électrode au contact d'un couple oxydant-réducteur donné. Il s'agit d'une grandeur calculable d'après des données thermodynamiques relatives aux réactions d'oxydoréduction mettant en jeu le couple considéré. En absence de particularités cinétiques liées à l'échange d'électrons à la surface des électrodes, le potentiel d'oxydoréduction sera confondu avec le potentiel relatif d'électrode.

Équation de NERNST

L'équation des potentiels de NERNST fournit une expression du **potentiel d'oxydoréduction**. Elle est ici admise mais elle peut être démontrée en utilisant les outils de la thermodynamique des espèces chargées. Envisageons une électrode au contact du couple Ox_1/Red_1 dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\alpha\, Ox_1 \quad + \quad n\,\mathrm{e}^- \qquad = \qquad \beta\, Red_1,$$

le **potentiel d'oxydoréduction** prend la forme :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^\circ_{Ox_1/Red_1}(T) + \frac{RT}{n\mathscr{F}} \ln \left(\frac{a^{\alpha}_{Ox_1}}{a^{\beta}_{Red_1}} \right)$$

- R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$;
- T est la température en kelvin (K) ;
- $\mathscr{F}$ est la constante de FARADAY (charge par mole d'électrons) : $\mathscr{F} = 96\,500\ \mathrm{C{\cdot}mol^{-1}}$;
- les grandeurs a_{Ox_1} et a_{Red_1} désignent les activités des formes oxydée et réduite du couple ;
- E° est le **potentiel standard** (en V) relatif au couple considéré. À une température donnée il s'agit d'une constante (fournie par des tables thermodynamiques) caractéristique du couple oxydant-réducteur considéré.

Remarquons le point suivant : un seul potentiel standard ne dépend pas de la température. Le couple H^+/H_2 possède par convention un potentiel standard nul pour toutes les températures. À $T = 25$ °C (298 K) le calcul fournit :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0{,}059\ \mathrm{V}.$$

L'équation de NERNST prend alors la forme sous laquelle elle est le plus usuellement rencontrée :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^\circ_{Ox_1/Red_1}(T) + \frac{0{,}059}{n} \log \left(\frac{a^{\alpha}_{Ox_1}}{a^{\beta}_{Red_1}} \right) \text{ (en volts V)}$$

ou encore :

$$E_{Ox_1/Red_1} \approx E^{\circ}_{Ox_1/Red_1}(T) + \frac{0,06}{n}\log\left(\frac{a^{\alpha}_{Ox_1}}{a^{\beta}_{Red_1}}\right) \text{ (en volts V).}$$



L'équation de NERNST ne s'applique qu'à une électrode non parcourue par un courant (équilibre électrochimique). Dès qu'une pile débite, la différence de potentiel mesurée n'est pas rigoureusement prévisible par l'équation de NERNST.

Dans la suite, les activités des espèces en solutions sont confondues avec la concentration exprimée en mol·L^{-1}, les activités des gaz sont confondues avec les pressions partielles exprimées en bar et les activités des phases condensées pures sont prises égales à 1.

Exemples d'écriture, potentiel standard apparent

Envisageons une électrode d'argent au contact d'une solution contenant des ions argent(I) Ag^+. Le potentiel pris par l'électrode d'argent est fourni par l'équation de NERNST. La demi-équation relative au couple Ag^+/Ag(s) s'écrit :

$$Ag^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Ag\ (s),$$

le potentiel d'oxydoréduction s'écrit à 25 °C :

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06\log\left([Ag^+]\right).$$

En effet l'activité de l'argent solide est égale à 1 et l'activité des ions Ag^+ est confondue numériquement avec la concentration exprimée en mol·L^{-1} (nous omettons l'écriture de c° =1 mol·L^{-1}). Lorsque la demi-équation d'oxydoréduction fait intervenir d'autres ions que ceux intervenant dans le couple oxydant-réducteur (notamment les ions H^+ ou des anions type chlorure Cl^-), l'activité correspondante intervient dans l'expression du potentiel d'oxydoréduction : on place avec l'oxydant (au numérateur du logarithme dans l'équation de NERNST) tous les réactifs figurant dans le même membre de la demi-équation d'oxydoréduction avec leur coefficient stœchiométrique comme exposant de l'activité. Ainsi pour une demi-équation écrite sous la forme :

$$\alpha\, Ox_1 \quad + \quad \gamma\, H^+ \quad + \quad n\, e^- \quad = \quad \beta\, Red_1,$$

le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple Ox_1/Red_1 s'écrit :

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1}(T) + \frac{0,06}{n}\log\left(\frac{a^{\alpha}_{Ox_1}\, a^{\gamma}_{H^+}}{a^{\beta}_{Red_1}}\right) \text{ / V}$$

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^\circ_{Ox_1/Red_1}(T) - \frac{0,06}{n}\gamma\text{pH} + \frac{0,06}{n}\log\left(\frac{a^\alpha_{Ox_1}}{a^\beta_{Red_1}}\right)$$

.
La grandeur :

$$E^\circ_{Ox_1/Red_1}(T) - \frac{0,06}{n}\gamma\text{pH / V}$$

est une constante pour un pH donné, il s'agit alors du **potentiel standard apparent** relatif au couple Ox_1/Red_1dans des conditions de pH fixées. Considérons maintenant la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple AgCl(s)/Ag(s) écrite sous la forme :

$$\text{AgCl (s)} \quad + \quad e^- \qquad = \qquad \text{Ag (s)} \quad + \quad \text{Cl}^-$$

le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,06\log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) \text{ / V}$$

car les solides ont tous une activité égale à 1. Considérons désormais un troisième cas : celui d'une électrode de platine (métal inerte ne participant pas à un échange électronique) au contact du couple MnO_4^-/Mn^{2+}. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\text{MnO}_4^- \quad + \quad 8\text{ H}^+ \quad + \quad 5\text{ e}^- \qquad = \qquad \text{Mn}^{2+} \quad + \quad 4\text{ H}_2\text{O}.$$

Le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right) \\ &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,06}{5}8\text{pH} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}\right). \end{aligned}$$

La grandeur :

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,06}{5}8\text{pH / V}$$

correspond au **potentiel standard apparent** du couple MnO_4^-/Mn^{2+} dans des conditions de pH fixées.



Notez l'impérieuse nécessité, pour appliquer une équation de NERNST à partir d'une demi-équation d'oxydoréduction, d'écrire une demi-équation équilibrée avec des ions H^+ (et jamais HO^- même si le milieu est basique). En effet les potentiels standard utilisés en pratique sont des potentiels standard dits « à pH = 0 », c'est-à-dire relatifs à des demi-équations équilibrées avec des ions H^+.

2.4 Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile

Envisageons une pile DANIELL engageant des solutions en ions zinc(II) Zn^{2+} et cuivre(II) Cu^{2+}. Lorsque la pile est reliée à un voltmètre d'impédance très grande (au moins égale à 1 MΩ correspondant à une performance très couramment rencontrée), elle ne débite pas et l'intensité dans le circuit extérieur est quasi nulle. La différence de potentiel constatée est égale à la **force électromotrice (ou tension à vide)** de la pile. Il est possible de calculer le potentiel de chacune des électrodes (à 25 °C) en utilisant l'équation de NERNST. Ainsi :

$$E_1 = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2}\log\left(\left[Cu^{2+}\right]\right) \text{ / V} \quad \text{et} \quad E_2 = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2}\log\left(\left[Zn^{2+}\right]\right) \text{ / V.}$$

À 25 °C les potentiels standard sont égaux à : $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$ =0,34 V et $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$ =−0,76 V. Nous calculons les potentiels de chacune des deux électrodes dans le cadre de l'expérience décrite précédemment dans des conditions précises de concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+}. Il est alors facile de vérifier les polarités de la pile : $E_1 > E_2$ et de calculer la force électromotrice (tension à vide) prévue à partir de l'équation de NERNST (*f.e.m.* dite théorique). Le pôle **positif** est constitué par la demi-pile contenant le cuivre tandis que le pôle **négatif** concerne la demi-pile faisant intervenir le zinc.

$\left[Zn^{2+}\right]$ / mol.L^{-1}	$5,00.10^{-3}$	$5,00.10^{-2}$	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-1}$
$\left[Cu^{2+}\right]$ / mol.L^{-1}	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-1}$	$5,00.10^{-2}$	$5,00.10^{-3}$
E_1 / V	0,33	0,33	0,30	0,27
E_2 / V	−0,83	−0,80	−0,77	−0,77
f.e.m. théorique / V	1,16	1,13	1,07	1,04
f.e.m. expérimentale / V	1,16	1,11	1,09	1,04

On note un excellent accord entre le résultat de l'expérience et le calcul à partir de l'équation de NERNST. Imaginons désormais que la pile débite dans une résistance, et acceptons que la différence de potentiel hors équilibre électrochimique varie assez peu par rapport à celle à courant nul (*f.e.m.*), ce qui est la réalité expérimentale. Il y a alors effectivement existence d'un courant non nul et modification de la composition des demi-piles. On constate que la concentration [Zn^{2+}] augmente dans la demi-pile de gauche tandis que la concentration [Cu^{2+}] diminue dans la demi-pile de droite : le transfert électronique a lieu **dans le sens des potentiels croissants** (le sens conventionnel du courant est dirigé du pôle positif vers le pôle négatif). Lorsque la circulation d'électrons est arrêtée (conditions de courant nul), l'équation de NERNST s'applique et la différence de potentiel entre les deux électrodes est alors fournie par la relation :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Zn^{2+}\right]}\right) \text{ / V.}$$

Plus la pile a débité de courant lorsque la mesure est effectuée, plus la différence de potentiel ΔE mesurée est faible. Lorsque la pile ne parvient plus à fournir de courant, $E_1 = E_2$

($\Delta E = 0$) : la pile a alors atteint son **état d'équilibre chimique**. Notons que l'état des concentrations dans chaque demi-pile au moment où la pile ne peut plus débiter de courant est identique à l'état obtenu si on mélange directement du zinc, du cuivre et des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} (en concentrations initiales identiques à celles rencontrées dans la pile) et que l'équilibre chimique est atteint. Comme indiqué précédemment, l'intérêt de la pile a été de canaliser le flux d'énergie transporté par les électrons engagés dans une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Définition

La **capacité d'une pile** correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique ($\Delta E = 0$).

Exercice résolu

Étude d'une pile de concentration

Envisageons la pile constituée de l'association de deux demi-piles utilisant le même couple oxydant-réducteur $Cu^{2+}/Cu(s)$. La première demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre(II) (volume $V = 50$ mL, $c_{0,1} = 1{,}0.10^{-3}$ mol·L^{-1}). La deuxième demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre(II) ($V = 50$ mL, $c_{0,2} = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}), la pile est reliée aux bornes d'une résistance. Déterminer l'état de chacun des compartiments lorsque la pile cesse de fonctionner, puis calculer la quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début et la fin de l'utilisation de la pile.

Réponse :

L'application de la relation de NERNST à chacune des électrodes montre que le pôle positif de la pile est constitué par l'électrode trempant dans la solution la plus concentrée. En effet le potentiel E est fourni à 25 °C par :

$$E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2}\log\left([Cu^{2+}]\right) \text{ / V.}$$

Au cours de l'utilisation de la pile, une oxydation a lieu dans le compartiment le moins concentré tandis qu'une réduction a lieu dans le compartiment le plus concentré. À l'équilibre (état final) chacune des deux électrodes prend un potentiel identique ($\Delta E = 0$), ce qui signifie que chaque compartiment affiche la même concentration en ions cuivre (II) Cu^{2+}. Le bilan de matière sur l'équation de pile (en concentrations car les deux demi-piles ont le même volume), en distinguant par des indices les éléments des demi-piles 1 et 2 :

	$Cu\ (s)_1$	+	${Cu^{2+}}_2$	=	${Cu^{2+}}_1$	+	$Cu\ (s)_2$
EI	excès		$c_{0,2}$		$c_{0,1}$		excès
EF	excès		$c_{0,2} - x$		$c_{0,1} + x$		excès

Nous avons à l'équilibre $c_{0,2} - x = c_{0,1} + x$, soit : $x = 4{,}5.10^{-3}$ mol·L^{-1} et $\left[Cu^{2+}\right]_{\text{finale}} = 5{,}5.10^{-3}$ mol·L^{-1}. La capacité de la pile est estimée par : $Q = xV \times 2\mathscr{F}$, avec $\mathscr{F}$ la constante de FARADAY. *Application numérique* : $Q = 43$ C.

3 Types d'électrodes

3.1 Électrodes de première espèce

Il s'agit de demi-piles constituées par une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'électrodes à gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz.

Électrodes métalliques

Un **métal** est au contact de l'un de ses **ions** en solution. La pile DANIELL fait intervenir deux électrodes de première espèce de type métallique. Pour un métal M trempant dans une solution d'ions M^{n+}, le potentiel d'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$E = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n}\log\left(\left[M^{n+}\right]\right) \text{ / V.}$$

Ce type d'électrode est qualifié d'**électrode indicatrice**. En effet le potentiel E est directement relié à la concentration des ions M^{n+} en solution. Une mesure de potentiel permet d'estimer la concentration des ions. Une photo de l'électrode d'argent est donnée figure 9.6.



FIGURE 9.6 – Photo d'une électrode d'argent

Le potentiel d'un fil d'argent plongé dans une solution contenant des ions Ag^+ est directement lié à la concentration en ions Ag^+ par la relation (à 25 °C) :

$$E = E^{\circ}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} + 0,06\log\left(\left[\mathrm{Ag^+}\right]\right) \text{ / V.}$$

Il ne faut pas croire que tout métal peut être utilisé directement pour effectuer une mesure de concentration de ses ions. Plusieurs causes possibles de non fonctionnement peuvent être recensées : citons l'oxydation préalable du métal qui crée en surface une couche isolante (cas de l'alumine Al_2O_3 sur l'aluminium Al) ou encore l'existence de réactions d'oxydoréduction avec le solvant ou avec des ions de la solution. Ainsi on ne peut pas utiliser une électrode de sodium Na(s) en solution aqueuse (réaction avec le solvant) ou une électrode de zinc Zn(s) en présence d'une solution contenant des ions Cu^{2+} : nous avons vu qu'une réaction a lieu selon l'équation :

$$\mathrm{Zn\,(s)} \quad + \quad \mathrm{Cu^{2+}} \quad = \quad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad \mathrm{Cu\,(s)}.$$

Il n'est pas non plus possible d'utiliser une électrode au mercure afin d'évaluer la concentration en ions mercure(II) Hg^{2+} (ions mercurique). En effet, on observe une réaction notablement avancée entre le mercure et les ions mercure(II) Hg^{2+}, engendrant des ions mercure(I) Hg_2^{2+} (ions mercureux) :

$$\mathrm{Hg}\ (\ell) \quad + \quad \mathrm{Hg}^{2+} \quad = \quad 2\ \mathrm{Hg}_2^{2+}.$$

L'analyse du système est alors beaucoup plus compliquée car les concentrations des ions dont on cherche à déterminer les concentrations ont été modifiées.

Électrodes à gaz

Un **gaz** barbote dans une solution contenant un **ion** correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz. Un conducteur métallique inerte (platine) joue le rôle d'électrode. Envisageons par exemple une électrode engageant le couple $Cl_2(g)/Cl^-$: le gaz dichlore barbote dans une solution d'ions chlorure (voir figure 9.7).

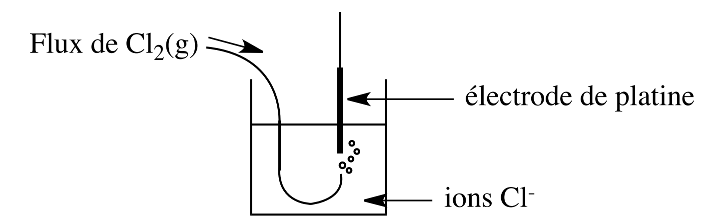


FIGURE 9.7 – Électrode à dichlore

Le potentiel pris par l'électrode de platine est donné par l'équation de NERNST. La demi-équation engageant le couple oxydant-réducteur présent s'écrit :

$$\mathrm{Cl_2}\ (g) \quad + \quad 2\ \mathrm{e}^- \quad = \quad 2\ \mathrm{Cl}^-$$

et par conséquent le potentiel pris par l'électrode s'écrit :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p_{\mathrm{Cl_2}}}{[\mathrm{Cl^-}]^2}\right) / \mathrm{V}$$

(à 25 °C et en confondant numériquement activité d'un soluté et concentration en $\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ d'une part et activité d'un gaz et pression partielle en bar d'autre part). Envisageons désormais une électrode à hydrogène constituée d'une électrode de platine trempant dans une solution d'ions H^+ et dans laquelle barbote du dihydrogène $H_2(g)$ (voir figure 9.8 page 540). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\mathrm{H_2}\ (g) \quad = \quad 2\ \mathrm{H}^+ \quad + \quad 2\ \mathrm{e}^-.$$

Avec les mêmes approximations que précédemment, le potentiel pris par l'électrode de platine s'exprime par :

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) \text{ / V.}$$

Si la pression p_{H_2} est maintenue à la valeur p_{H_2} =1 bar et si $a_{H^+} = 1$, alors :

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} = 0{,}00 \text{ V}$$

par convention. Il s'agit alors d'une **électrode standard à hydrogène** notée E.S.H. de potentiel nul. C'est par rapport à cette **électrode de référence** que sont exprimés tous les potentiels en oxydoréduction.

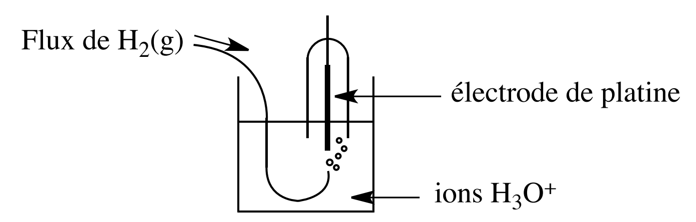


FIGURE 9.8 – Électrode à dihydrogène



Une électrode standard à hydrogène est une électrode **théorique** : une activité en ions H^+ égale à 1 suppose une forte concentration pour laquelle les relations fournies ne sont plus valables. La pile permettant de définir le potentiel relatif d'électrode n'est pas réalisable expérimentalement. On procède en fait en utilisant une électrode à hydrogène avec solution diluée en ions H^+, et le résultat correspondant à une activité des ions H^+ égale à 1 est obtenu par extrapolation.

3.2 Électrodes de deuxième espèce

Une électrode de **deuxième espèce** est une demi-pile faisant intervenir la succession suivante : métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité. Deux exemples importants sont fournis ci-dessous.

Électrode au calomel, électrode au calomel saturée (E.C.S.)

C'est une électrode qui a été très utilisée en oxydoréduction, mais dont l'usage tend à diminuer en raison de la toxicité du mercure. Elle fait intervenir le **calomel** (précipité de chlorure de mercure(I) Hg_2Cl_2(s) ou chlorure mercureux). Une **électrode au calomel** est constituée d'une électrode de platine au contact de mercure liquide (métallique). Le mercure est au contact du calomel situé au-dessus d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- (typiquement du chlorure de potassium K^+Cl^-). Lorsque la solution de chlorure de potassium est saturée (existence de particules de KCl solide), l'électrode est une **électrode au calomel saturée** (E.C.S.). La représentation de l'électrode est donnée figure 9.9 (à gauche), la photo de cette électrode figure 9.9 (à droite).

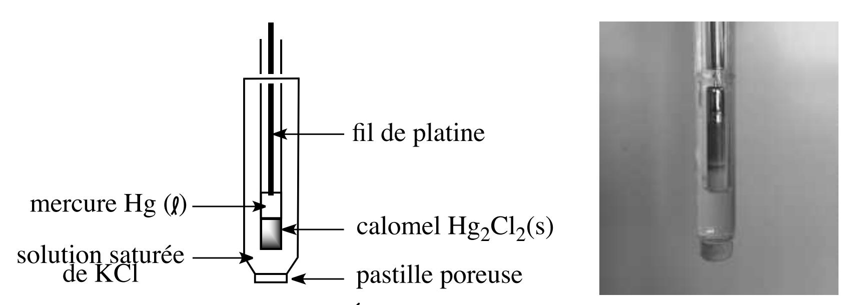


FIGURE 9.9 – Électrode au calomel saturée

Une différence de potentiel peut être mesurée entre une électrode et une électrode au calomel. Notons que la séparation entre les électrolytes (celui de l'électrode au calomel et celui de l'électrode étudiée) est assuré par un verre fritté (poreux) qui limite très fortement les échanges par convection tout en assurant le contact électrique (nécessaire à la formation de la chaîne électrochimique permettant de réaliser une mesure). Le couple oxydant-réducteur en présence est constitué de chlorure mercureux et de mercure : Hg_2Cl_2(s)/Hg(ℓ). Le chlorure mercureux est une association d'ions mercure(I) ou ions mercureux (Hg_2^{2+}) et d'ions chlorure Cl^-. Seul le mercure voit son nombre d'oxydation évoluer, la demi-équation est équilibrée en utilisant des ions chlorure Cl^- selon :

$$\mathrm{Hg_2Cl_2\ (s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \quad = \quad 2\,\mathrm{Hg}\ (\ell) \quad + \quad 2\,\mathrm{Cl^-}$$

et le potentiel s'oxydoréduction prend à 25 °C la forme :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg}} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{1}{\left[\mathrm{Cl^-}\right]^2}\right) \ / \ \mathrm{V}$$

car le calomel solide et le mercure liquide, seuls dans leur phase, possèdent une activité égale à un. Si la solution de chlorure de potassium est saturée, la concentration $[Cl^-]$ est constante dans le milieu (égale à la solubilité du chlorure de potassium KCl(s)) et par conséquent le potentiel E_{ECS} est une grandeur constante (=0,246 V à 25 °C). Il s'agit d'une **électrode de référence** facilement utilisable.



En pratique la plupart des potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence (ici l'E.C.S.) différente de l'E.S.H., il faut seulement garder en mémoire que le potentiel fixe toujours défini par rapport à l'E.S.H. n'est pas nul.



Dans certaines manipulations la présence d'ions chlorure Cl^- s'avère gênante. Prenons ainsi l'exemple d'une solution contenant des ions Ag^+ dans laquelle on plonge une électrode au calomel : au contact des ions chlorure contenus dans l'électrode au calomel, les ions Ag^+ précipitent sous forme AgCl(s) (ce qui se traduit par des volutes blanchâtres dans la solution à étudier). Le précipité bouche rapidement le fritté et l'électrode au calomel devient inutilisable (absence de contact électrique). Pour pallier cette difficulté il est alors possible d'utiliser une électrode de référence similaire utilisant le sulfate mercureux Hg_2SO_4(s) au contact de mercure d'une part et d'une solution d'ions sulfate SO_4^{2-} d'autre part. L'ion sulfate ne forme pas aussi facilement que les ions chlorure un précipité avec Ag^+.

Comme précisé précédemment, l'utilisation d'électrodes contenant du mercure (toxique) est en net recul. Les électrodes au calomel saturée sont de façon fréquentes remplacées par des électrodes au chlorure d'argent.

Électrode au chlorure d'argent

Il s'agit d'une électrode de deuxième espèce mettant en jeu de l'argent au contact de chlorure d'argent AgCl(s) (précipité), lui-même au contact d'une solution d'ions chlorure Cl^- (chlorure de potassium par exemple). Le couple oxydant-réducteur en présence est AgCl(s)/Ag(s), la demi-équation traduisant l'échange électronique au niveau de l'argent s'écrit :

$$\text{AgCl (s)} \quad + \quad e^- \quad = \quad \text{Ag (s)} \quad + \quad Cl^-$$

et le potentiel pris par l'électrode d'argent s'exprime par :

$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) \text{ / V.}$$

La solution contenant les ions chlorure Cl^- est de concentration $[Cl^-]$ voisine de 3,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En conséquence le potentiel de l'électrode d'argent est fixe par rapport à l'E.S.H. et l'électrode joue le rôle d'**électrode de référence**.

3.3 Électrodes de troisième espèce

Ces électrodes sont aussi qualifiées d'**électrodes rédox**. Elles sont constituées d'un métal inerte (platine) trempant dans une solution contenant simultanément les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur. Il s'agit par exemple du cas d'une électrode de platine Pt (voir la photo de cette électrode figure 9.10) dans une solution contenant les ions Fe^{3+} et Fe^{2+}.



FIGURE 9.10 – Photo d'une électrode de platine

Le potentiel de l'électrode de platine est imposé par le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}et prend la forme :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \text{ / V.}$$

4 Prévision du sens de réaction

4.1 Diagrammes de prédominance ou d'existence

Formes oxydée et réduite en solution

Un **diagramme de prédominance** oxydant-réducteur indique, en fonction du potentiel E, la forme oxydoréductrice majoritaire. Imaginons une solution contenant un mélange des ions Fe^{3+}et Fe^{2+}. Le potentiel pris par une électrode de platine est fourni par la relation :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \text{ / V.}$$

Cette forme est tout à fait comparable à :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

en acido-basicité.

Si $E < E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, alors : $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$; la forme réduite du couple prédomine.

Si $E > E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, alors : $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$; la forme oxydée du couple prédomine.

Ceci est résumé sur le diagramme de prédominance représenté à la figure 9.11.

$$\underset{\textbf{Fe}^{2+}}{\longrightarrow}\;\overset{E^{\circ}}{|}\;\underset{\textbf{Fe}^{3+}}{\longrightarrow} E$$

FIGURE 9.11 – Diagramme de prédominance Fe^{3+}/Fe^{2+}

Présence d'une phase solide

Lorsque le couple oxydant-réducteur fait intervenir à la fois une forme solide et une forme dissoute, il n'y a plus lieu de parler de prédominance (cela n'a de sens que pour deux espèces appartenant à une même phase). Il faut alors convenir du positionnement de la frontière entre le domaine du solide et de l'espèce dissoute.

Envisageons par exemple le couple Fe^{2+}/Fe(s) : une électrode en fer trempe dans une solution contenant des ions fer(II) Fe^{2+}. Définissons par $[Fe^{2+}]_0$ la concentration en ions fer(II) Fe^{2+} à la limite entre les domaines du fer et de l'ion fer(II) Fe^{2+} (par exemple la concentration initiale en ions Fe^{2+}). Alors le potentiel limite noté E_{lim} prend la forme :

$$E_{\text{lim}} = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2}\log\left([Fe^{2+}]_0\right) \text{ / V.}$$

Si $E > E_{\text{lim}}$ alors : $[Fe^{2+}] > [Fe^{2+}]_0$, il y a donc eu formation d'ions Fe^{2+}, il s'agit du domaine de stabilité des ions Fe^{2+}. Au contraire si $E < E_{\text{lim}}$ alors : $[Fe^{2+}] < [Fe^{2+}]_0$, il y a donc eu disparition d'ions Fe^{2+} (au profit du fer solide) : il s'agit du domaine de stabilité du fer. Le diagramme tracé dépend du choix (relativement arbitraire) de $[Fe^{2+}]_0$ qui doit être précisé. La situation est résumée par le diagramme représenté à la figure 9.12.

Fe(s) E_{lim} **Fe^{2+}** → E

FIGURE 9.12 – Diagramme d'existence Fe^{2+}/Fe(s)

Présence d'une phase gazeuse

Le cas est plus délicat à appréhender : le couple oxydant-réducteur fait intervenir une espèce dissoute et une espèce gazeuse. Il faut alors convenir à la fois de la concentration en espèces dissoutes et de la pression partielle en espèces gazeuses sur la frontière séparant le domaine de la forme oxydée et le domaine de la forme réduite. Il est alors possible de calculer le potentiel limite E_{lim} entre les deux domaines. Si $E > E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de la forme oxydée tandis que si $E < E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de la forme réduite du couple. Ainsi, pour le couple Cl_2(g)/Cl^-, la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Cl_2\,(g) \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad 2\,Cl^-,$$

les valeurs de $[Cl^-]$ et p_{Cl_2} sont fixées sur la frontière séparant les domaines de stabilité du dichlore Cl_2(g) et des ions chlorure Cl^- : elles sont notées $[Cl^-]_0$ et $p_{Cl_2 0}$. Le potentiel pris par une électrode de platine au contact de ce couple est alors :

$$E_{\text{lim}} = E^{\circ}_{Cl_2\ Cl^-} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{p_{Cl_2 0}}{[Cl^-]_0^2}\right) \text{ / V.}$$

La pression en gaz est souvent prise égale à 1 bar. Ce choix correspond à la situation expérimentale observée lorsqu'un gaz barbote dans un liquide.

Si $E > E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité du dichlore Cl_2(g) tandis que si $E < E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité des ions chlorure Cl^-. Le diagramme tracé dépend du choix (relativement arbitraire) de $[Cl^-]_0$ et $p_{Cl_2 0}$ qui doivent être précisées. La situation est résumée par le diagramme présenté à la figure 9.13.

$$\textbf{Cl}^- \quad E_{\text{lim}} \quad \textbf{Cl}_2\textbf{(g)} \longrightarrow E$$

FIGURE 9.13 – Diagramme d'existence Cl_2(g)/Cl^-

4.2 Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T°

Échelle de potentiels : sens d'échange électronique

Nous cherchons ici à prévoir le **sens** dans lequel une réaction d'oxydoréduction peut avoir lieu de façon **spontanée**. Étudions le sens effectif d'échange électronique entre les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2. Pour cela il suffit d'envisager la pile :

$$(1)\ \text{Pt} / Ox_1, Red_1 // Ox_2, Red_2 / \text{Pt}\ (2)$$

et d'étudier le **sens de circulation des électrons** (le platine est éventuellement remplacé par un métal électrochimiquement actif si celui-ci participe à la réaction d'oxydoréduction) : les électrons se déplacent à l'extérieur de la pile du pôle *moins* vers le pôle *plus*. Lorsque cette pile est reliée à un voltmètre de très forte impédance, nous pouvons calculer le potentiel de chacune des électrodes (E_1 et E_2) par l'équation de NERNST. La différence de potentiel $\Delta E = E_2 - E_1$ indique par son signe le sens effectif de l'échange électronique : si ΔE est négatif, les électrons sont fournis par l'électrode 2 et captés par l'électrode 1. Il y a oxydation de Red_2 en Ox_2 et réduction de Ox_1 en Red_1, **la réaction spontanée** s'écrit :

$$Ox_1 \quad + \quad Red_2 \quad = \quad Red_1 \quad + \quad Ox_2.$$

Si la différence de potentiel ΔE est positive, l'échange électronique inverse est observé. L'équation de NERNST permet de prévoir le sens d'échange électronique. L'application de l'équation de NERNST conduit à une expression de la différence de potentiel de la forme :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \log X \ / \ \text{V}$$

le terme logarithmique dépendant des conditions initiales et de la stœchiométrie de la réaction. Dans le cas général (valeur suffisante de ΔE°) le terme logarithmique ne suffit pas pour modifier le signe de ΔE°, le sens d'échange électronique peut alors être prévu par le signe de ΔE° (indépendant des conditions initiales, c'est-à-dire des concentrations initiales des espèces solubles).



Dans certains cas particuliers (faible valeur de ΔE° (quelques dizaines de mV), exposants élevés dans le terme logarithmique ou concentrations initiales inhabituelles) le terme logarithmique l'emporte sur ΔE° et le sens d'échange électronique ne peut pas être prévu de façon générale par le signe de ΔE°.

Échelle de potentiels standard

À chaque couple oxydant-réducteur est associé, à une température donnée, un **potentiel standard** noté E° (exprimé en volts V). Chaque couple peut ainsi être classé et situé sur une **échelle de potentiels standard**. Plus le potentiel standard E° augmente, plus la forme oxydée du couple a tendance à accepter des électrons (elle est de plus en plus **oxydante**). Plus le potentiel standard E° diminue, plus la forme réduite du couple a tendance à céder des électrons (elle est de plus en plus **réductrice**). En accord avec la convention fixée dans les chapitres précédents l'échelle (avec un axe vertical des potentiels) figure les oxydants à gauche et les réducteurs à droite (voir figure 9.14).

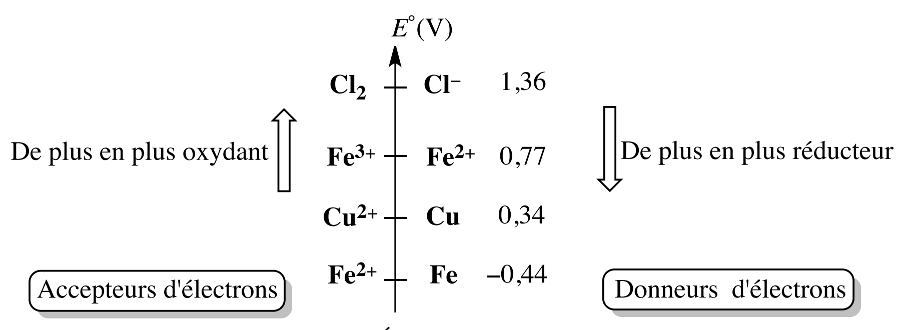


FIGURE 9.14 – Échelle de potentiels standard

Couples de l'eau

- le potentiel standard associé au couple $H_2O/H_2(g)$ vaut $E^\circ = 0{,}00$ V par convention,
- le potentiel standard associé au couple $O_2(g)/H_2O$ vaut $E^\circ = 1{,}23$ V (à 25 °C).

Nous avons vu que sauf cas particuliers, le signe de ΔE° indique le **sens** d'échange électronique à l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction. Les espèces mises en présence sont entourées, l'échange d'électrons :

$$Ox_1 \quad + \quad Red_2 \qquad = \qquad Ox_2 \quad + \quad Red_1$$

est possible si le potentiel standard du couple engageant la forme oxydée initialement introduite est supérieur au potentiel standard du couple engageant la forme réduite initialement introduite :

$$E^\circ_{Ox_1/Red_1} > E^\circ_{Ox_2/Red_2} \qquad \text{et donc :} \qquad \Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 < 0.$$

Géométriquement, la réaction est favorable dans la configuration présentée à la figure 9.15, et qui traduit que le sens de réaction favorisé est celui qui fait réagir le meilleur oxydant des deux couples (ici Ox_1) avec le meilleur réducteur des deux couples (ici Red_2).

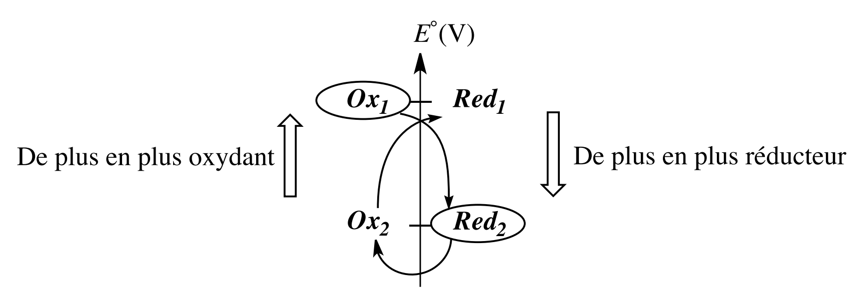


FIGURE 9.15 – Réaction favorisée

Considérons ainsi les deux cas suivants.

- Une réaction favorable engage les ions permanganate MnO_4^- et fer(II) Fe^{2+} (voir figure 9.16, avec $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V et $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V). La réaction s'écrit :

$$5\,Fe^{2+} \quad + \quad MnO_4^- \quad + \quad 8\,H^+ \quad = \quad 5\,Fe^{3+} \quad + \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O.$$

- De même une réaction favorable engage les ions argent(I) Ag^+ et le cuivre Cu(s) (voir figure 9.16 avec $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80$ V et $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V). La réaction s'écrit :

$$2\,Ag^+ \quad + \quad Cu\,(s) \quad = \quad 2\,Ag\,(s) \quad + \quad Cu^{2+}.$$

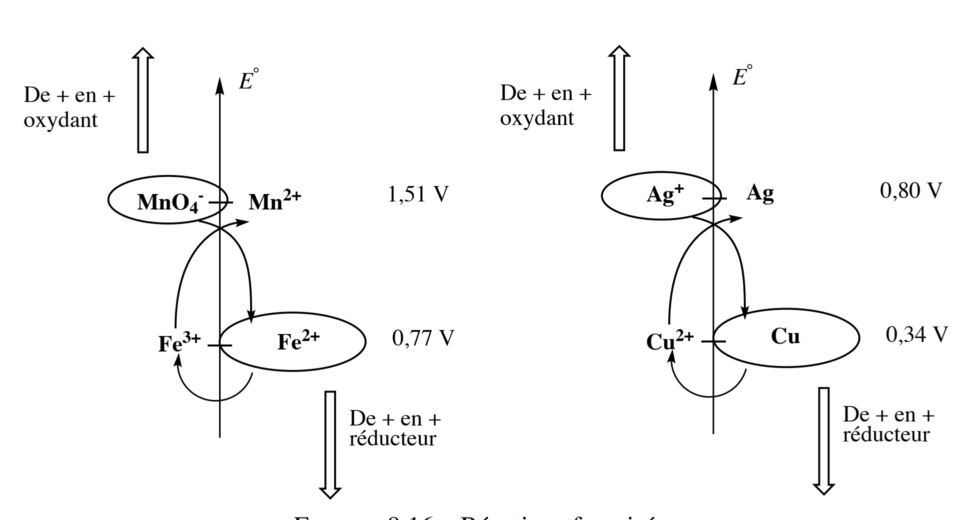


FIGURE 9.16 – Réactions favorisées

En pratique, une réaction d'oxydoréduction favorable engageant deux couples oxydant-réducteur dont les potentiels standard sont séparés de quelques dixièmes de volts sera considérée comme totale. Ceci signifie que dans l'état final d'équilibre, il ne reste pratiquement plus de réactif limitant.



Il est possible de rencontrer des réactions témoignant d'un échange d'électrons très favorable (forte constante d'équilibre) mais n'ayant pas lieu expérimentalement. Il peut alors s'agir d'un blocage cinétique (phénomène de **métastabilité**) : la réaction, certes favorisée, est associée à une cinétique infiniment lente.

Il est possible de prévoir le sens naturel de réaction d'oxydoréduction en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance ou d'existence et leur **superposition**.

Ainsi dans le cas des ions Fe^{2+} et MnO_4^-, la superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces MnO_4^- et Fe^{2+}. Ces deux espèces sont donc amenées à réagir pour fournir les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} pour lesquels il existe effectivement un domaine commun de stabilité (voir figure 9.17).

Mn^{2+} 1,51 MnO_4^-
E /V
Fe^{2+} 0,77 Fe^{3+}

FIGURE 9.17 – Superposition des diagrammes de prédominance des couples MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}

La réaction est *a priori* d'autant plus quantitative que les domaines des espèces incompatibles sont disjoints (ΔE° élevé). L'étude quantitative de ce point est menée dans le prochain paragraphe.

Calcul de la constante d'équilibre K_T°

Il est possible de calculer *numériquement* la valeur de la **constante d'équilibre** associée à une réaction d'oxydoréduction à partir de la connaissance des *valeurs numériques* des potentiels standard E°. Reprenons l'étude de la réaction d'oxydoréduction écrite sous la forme :

$$Ox_1 \quad + \quad Red_2 \qquad = \qquad Red_1 \quad + \quad Ox_2.$$

L'**équilibre chimique** est atteint lorsque la pile engageant les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 cesse de débiter, c'est-à-dire lorsque les potentiels E_1 et E_2 sont **égaux**. Le calcul de la constante d'équilibre associée utilise toujours le même raisonnement : à l'équilibre il y a coexistence des quatre espèces Ox_1, Red_1, Ox_2 et Red_2, il y a égalité du potentiel exprimé avec le premier puis avec le deuxième couple. La constante d'équilibre apparaît dans l'égalité ainsi écrite après avoir rassemblé les logarithmes.

Exercice résolu

Calcul d'une constante d'équilibre

Considérons l'action des ions permanganate MnO_4^- sur les ions fer(II) Fe^{2+}. Exprimer la constante d'équilibre K_T° (à 25 °C) de la réaction :

$$5\,Fe^{2+} \quad + \quad MnO_4^- \quad + \quad 8\,H^+ \quad = \quad 5\,Fe^{3+} \quad + \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O.$$

en fonction des deux potentiels standard $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ et $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ (à 25 °C).

Réponse :

Le potentiel E unique (potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution aqueuse où l'équilibre chimique est établi), s'exprime à partir du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et à partir du couple MnO_4^-/Mn^{2+}. Ainsi à 25 °C :

$$E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

et donc :

$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}\right)$$

d'où :

$$5(E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0,06\log K_T^\circ.$$

Il vient alors :

$$K_T^\circ = 10^{\frac{5}{0,06}\left(E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right)}.$$

Retenons de façon générale que le calcul de la **constante d'équilibre** associée à une réaction d'oxydoréduction conduit à la relation (à 25 °C) :

$$K_T^\circ = 10^{\frac{n}{0,06}\left(E_1^\circ - E_2^\circ\right)}$$

avec n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, E_1° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à gauche dans l'équation-bilan et E_2° le potentiel standard du couple dont la forme oxydée est à droite dans l'équation-bilan.



Dans les exercices sur les piles, il est fréquent de demander l'état des demi-piles lorsque la pile arrête de débiter. Il est très utile de remarquer que lorsque la pile ne débite plus, les potentiels relatifs aux deux couples en présence sont égaux. **L'équation de pile vérifie alors la constante d'équilibre d'oxydoréduction en solution**.

Réaction prépondérante appliquée aux réactions d'oxydoréduction

La méthode de la **réaction prépondérante** s'applique de façon similaire aux cas précédemment étudiés (acide-base, complexation, précipitation). Une **échelle de potentiels standard**

est tracée, les espèces présentes sont entourées. Si des réactions prépondérantes quantitatives apparaissent, il faut en tenir compte et aboutir à un système plus simple (solution équivalente). Lorsqu'il ne reste plus que des réactions de constante d'équilibre inférieure ou égale à 1, il s'agit d'un **équilibre de contrôle**, un bilan-matière sur cet équilibre détermine l'état d'équilibre.

4.3 Stabilité d'un nombre d'oxydation

Toutes les espèces oxydoréductrices ne sont pas stables en solution aqueuse. Une échelle de potentiels standard permet de juger du caractère instable de certaines espèces. Ainsi, concernant le cuivre, des tables thermodynamiques fournissent les valeurs des potentiels standard à 25 °C : $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}17$ V et $E^\circ_{Cu^+/Cu} = 0{,}52$ V. Les deux couples sont positionnées sur une échelle de potentiel standard (voir figure 9.18).
Une réaction de forte constante d'équilibre engage l'espèce cuivre (I) Cu^+ :

$$Cu^+ \quad + \quad Cu^+ \quad = \quad Cu\,(s) \quad + \quad Cu^{2+}$$

de constante d'équilibre à 25 °C :

$$K_T^\circ = 10^{\left(\frac{0,52-0,16}{0,06}\right)} = 10^6.$$

Le cuivre au nombre d'oxydation +I est instable en solution aqueuse : il subit une réaction de **dismutation**.

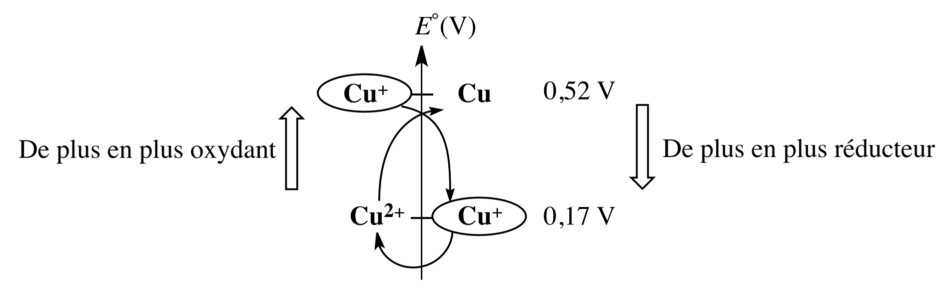


FIGURE 9.18 – Instabilité de l'ion Cu^+ : échelle de potentiels standard

4.4 Détermination d'un potentiel standard inconnu

Complexation, précipitation ou réaction acido-basique

Il est possible d'exprimer le **potentiel standard** d'un couple oxydant-réducteur en fonction du potentiel standard du même couple ayant subi des réactions de complexation, de précipitation ou encore des réactions acido-basiques et en fonction des constantes d'équilibre des réactions de complexation, précipitation et acide-base engagées. Exprimons par exemple le potentiel standard $E^\circ_{AgCl/Ag}$ en fonction du potentiel standard $E^\circ_{Ag^+/Ag}$ et du produit de solubilité $K_s(AgCl)$. Pour cela reprenons le cas de l'électrode AgCl(s)/Ag(s) évoquée au paragraphe **3.2**. Le potentiel de cette électrode s'écrit :

$$E = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \text{ / V}$$

à 25 °C en utilisant le couple oxydant-réducteur AgCl(s)/Ag(s). L'étude du phénomène de précipitation a montré que la présence du solide AgCl(s) impliquait la présence d'ions argent Ag^+ (en faible quantité) : l'équilibre de solubilisation du solide s'écrit :

$$AgCl\ (s) \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad Cl^-.$$

Il est donc possible d'exprimer le potentiel de l'électrode en utilisant le couple oxydant-réducteur Ag^+/Ag(s) :

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log\left([Ag^+]\right) \text{ / V.}$$

L'unicité du potentiel de l'électrode fournit la relation :

$$E^\circ_{AgCl/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log\left([Ag^+]\right).$$

Or, la phase solide AgCl(s) étant présente : $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et donc :

$$E^\circ_{AgCl/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right).$$

La relation entre potentiels standard s'écrit donc :

$$E^\circ_{AgCl/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log K_s < E^\circ_{Ag^+/Ag}.$$

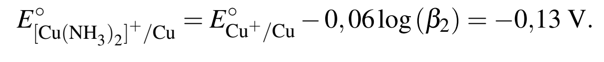
De façon analogue, l'identification des potentiels exprimés à partir de couples non complexés ou n'ayant pas subi de réaction acido-basique avec les couples complexés ou ayant subi une réaction acido-basique permet de déterminer les relations entre potentiels standard et constantes d'équilibre.

Application : stabilisation d'un nombre d'oxydation instable

L'ion cuivre(I) Cu^+ est instable en solution aqueuse (il subit une **dismutation**). Il est possible de complexer cet ion par de l'ammoniac NH_3 (formation du complexe $[Cu(NH_3)_2]^+$ avec une constante globale de formation $\beta_2 = 10^{10,8}$). L'ion cuivre(II) Cu^{2+} forme avec l'ammoniac NH_3 le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ avec la constante globale de formation $\beta_4 = 10^{12,5}$. En milieu ammoniacal (concentration élevée en ammoniac NH_3, de l'ordre de 1 mol·L^{-1} ou plus) les couples oxydant-réducteur engageant le cuivre sont $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+$ et $[Cu(NH_3)_2]^+$/Cu(s). Il est possible d'exprimer le potentiel standard $E^\circ_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+}$ en fonction du potentiel standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$ et des constantes globales de formation β_2 et β_4 :

$$E^\circ_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0,06 \log\left(\frac{\beta_2}{\beta_4}\right) = 0{,}05 \text{ V.}$$

De même :



$$E^{\circ}_{[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+/\mathrm{Cu}} = E^{\circ}_{\mathrm{Cu^+/Cu}} - 0,06\log(\beta_2) = -0,13\ \mathrm{V}.$$

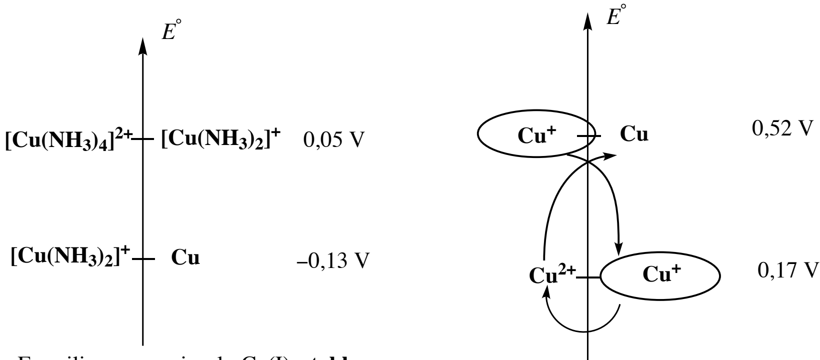


FIGURE 9.19 – Stabilisation du cuivre(I) par complexation

L'ordre des potentiels standard est **inversé** (voir figure 9.19) : le cuivre de nombre d'oxydation +I est stable sous forme $[\mathrm{Cu(NH_3)_2}]^+$ et ne subit plus de **dismutation**.

Diagramme de FROST : principe de tracé

Un diagramme de FROST est tracé pour un élément chimique donné à un pH fixé (pH = 0 le plus fréquemment). Il fait apparaître différentes espèces de nombres d'oxydation variés de l'élément considéré. On associe un point du plan du diagramme à chaque espèce dont l'abscisse est le **nombre d'oxydation** de l'élément dans cette espèce et dont l'ordonnée est le **produit du nombre d'oxydation et du potentiel standard** correspondant au couple formé par l'espèce oxydoréductrice étudiée et le corps simple de l'élément étudié.

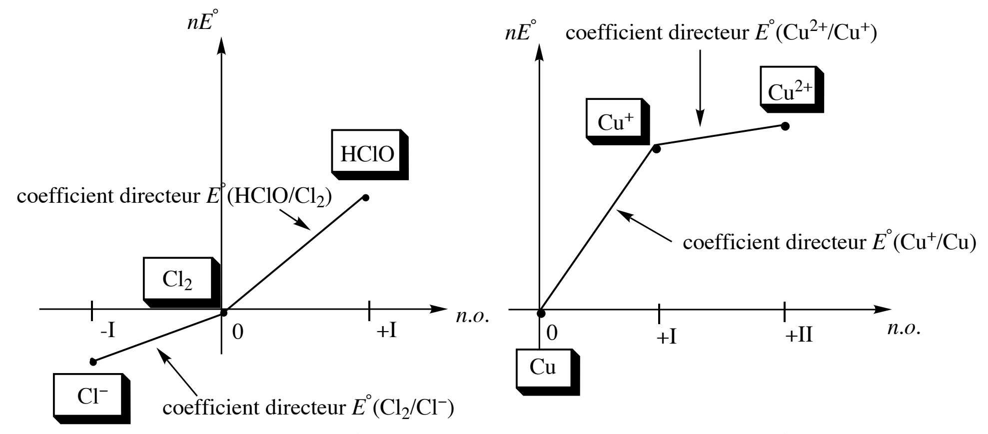


FIGURE 9.20 – Diagrammes de FROST du chlore et du cuivre

Le point fondamental dans l'utilisation et l'intérêt de ce diagramme est l'interprétation des

pentes relatives des segments de droite qui relient deux points du diagramme : les points représentatifs de deux espèces A et B sont reliés par un segment de pente $E^\circ_{B/A}$. Considérons les exemples suivants. Le diagramme de FROST de l'élément cuivre (espèces Cu(s) , Cu^+ et Cu^{2+} à pH = 0) et le diagramme de FROST de l'élément chlore (espèces Cl^-, Cl_2(g) et HClO à pH = 0) sont représentés à la figure 9.20.

Exercice résolu

Détermination d'un potentiel standard

Exprimer le potentiel standard $E^\circ_{\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}}$ relatif au couple $Zn(OH)_2$(s)/Zn(s) en fonction du potentiel standard $E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}$ associé au couple Zn^{2+}/Zn(s), du produit de solubilité $K_s(\mathrm{Zn(OH)_2})$ et du produit ionique de l'eau K_e. Ces grandeurs sont considérées à 25 °C.

Réponse :

Imaginons une électrode de zinc au contact du solide $Zn(OH)_2$(s). La demi-équation qui engage le couple $Zn(OH)_2$(s)/Zn(s) s'écrit :

$$\mathrm{Zn(OH)_2\ (s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H^+} \quad + \quad 2\,\mathrm{e^-} \qquad = \qquad \mathrm{Zn\ (s)} \quad + \quad 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Rappelons que les potentiels standard usuellement fournis ou exprimés sont dits « potentiels standard à pH = 0 », c'est-à-dire que les demi-équations doivent être équilibrées avec intervention des ions H^+ et non des ions HO^-. Le potentiel pris par l'électrode de zinc s'écrit :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}} + \frac{0,06}{2}\log\left([\mathrm{H^+}]^2\right)\ /\ \mathrm{V}.$$

Dans la mesure où les ions Zn^{2+} sont présents dans le milieu (existence de l'équilibre de solubilité de $Zn(OH)_2$(s)), il est possible d'écrire le potentiel de l'électrode de zinc à partir du couple Zn^{2+}/Zn(s). La demi-équation correspondante s'écrit :

$$\mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad 2\mathrm{e^-} \qquad = \qquad \mathrm{Zn\ (s)}$$

et le potentiel pris par l'électrode de zinc prend la forme :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} + \frac{0,06}{2}\log[\mathrm{Zn^{2+}}]\ /\ \mathrm{V}.$$

Par identification il vient la relation :

$$E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} + \frac{0,06}{2}\log[\mathrm{Zn^{2+}}] = E^\circ_{\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}} + \frac{0,06}{2}\log[\mathrm{H^+}]^2.$$

L'équilibre de solubilité :

$$\mathrm{Zn(OH)_2\ (s)} \qquad = \qquad \mathrm{Zn^{2+}} \quad + \quad 2\,\mathrm{HO^-}$$

de constante d'équilibre : $K_s(\mathrm{Zn(OH)_2}) = [\mathrm{Zn^{2+}}]\dfrac{K_e^2}{[\mathrm{H^+}]^2}$ étant réalisé, nous avons donc :

$$E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{K_s(\mathrm{Zn(OH)_2})}{K_e^2}\right) = E^\circ_{\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}}.$$

Relations entre potentiels standard E° engageant un même élément chimique

Considérons trois nombres d'oxydation d'un même élément chimique (espèces A, B et C). Les potentiels standard $E^\circ_{B/A}$, $E^\circ_{C/B}$ et $E^\circ_{C/A}$ **ne sont pas indépendants** : la connaissance de deux potentiels standard permet de déterminer le troisième. Sur le diagramme de FROST du cuivre, la pente du segment séparant le point représentatif du cuivre Cu(s) et de l'ion Cu^{2+} est le potentiel standard $E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}}$. Il vient alors la relation :

$$2E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} + E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}}.$$

Il est possible d'obtenir une telle relation sans utiliser un diagramme de FROST : envisageons une électrode de cuivre dans un mélange contenant à la fois les ions cuivre(II) Cu^{2+} et les ions cuivre(I) Cu^+. Le potentiel E est unique et peut s'exprimer en fonction de trois couples oxydant-réducteur. Ainsi :

$$E = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}} + 0,06\log\left(\frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Cu^+}]}\right) \quad \text{relation 1}$$

$$E = E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}} + 0,06\log\left([\mathrm{Cu^+}]\right) \quad \text{relation 2}$$

$$E = E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{0,06}{2}\log\left([\mathrm{Cu^{2+}}]\right) \quad \text{relation 3}$$

Chaque relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés, une combinaison de ces équations visant à voir disparaître le potentiel E est envisageable. Ici la combinaison :

$$2(\text{relation 3}) - (\text{relation 1}) - (\text{relation 2})$$

conduit à une disparition du potentiel E (en effet $2E - E - E = 0$). Il apparaît alors dans l'égalité la relation entre potentiels standard :

$$2E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = E^\circ_{\mathrm{Cu^+/Cu}} + E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu^+}}$$

après simplification des logarithmes. L'intérêt des diagrammes de FROST est de visualiser très facilement les réactions de **dismutation** et de **médiamutation**. Si on dispose de trois nombres d'oxydation successifs (par exemple $0, +\mathrm{I}$ et $+\mathrm{II}$ dans le cas du cuivre), le fait que le point représentatif du nombre d'oxydation intermédiaire soit au-dessus de la droite liant les points représentatifs des nombres d'oxydation extrêmes signifie que le nombre d'oxydation intermédiaire se **dismute**. Si on dispose de trois nombres d'oxydation successifs (par exemple $-\mathrm{I}$, 0 et $+\mathrm{I}$ dans le cas du chlore), le fait que le point représentatif du nombre d'oxydation intermédiaire soit au-dessous de la droite liant les points représentatifs des nombres d'oxydation extrêmes signifie que les nombres d'oxydation extrêmes réagissent selon une réaction de **médiamutation** pour former l'espèce de nombre d'oxydation intermédiaire.

5 Titrages par réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'**oxydoréduction** est utilisée comme réaction de titrage.

5.1 Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}

Dispositif expérimental

Un bécher est rempli par la solution contenant des ions fer(II) Fe^{2+} à doser (de concentration c_0 inconnue à déterminer et de volume total connu noté v_0). Une burette contient la solution titrante (ions cérium(IV) Ce^{4+} à la concentration c_1 connue). Une **électrode de platine** est placée dans la solution, ainsi qu'une **électrode de référence** (électrode au calomel saturée, de potentiel constant). Un voltmètre mesure la différence de potentiel entre l'électrode de platine (électrode rédox) et l'électrode de référence. Cette différence de potentiel est notée ΔE ($\Delta E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$) avec E_{Pt} potentiel pris par l'électrode de platine (électrode de mesure sensible à un couple oxydant-réducteur en solution). Le suivi de la différence de potentiel ΔE au cours du titrage permet de suivre l'évolution du potentiel E_{Pt} à une constante près. Le dispositif expérimental est représenté à la figure 9.21.

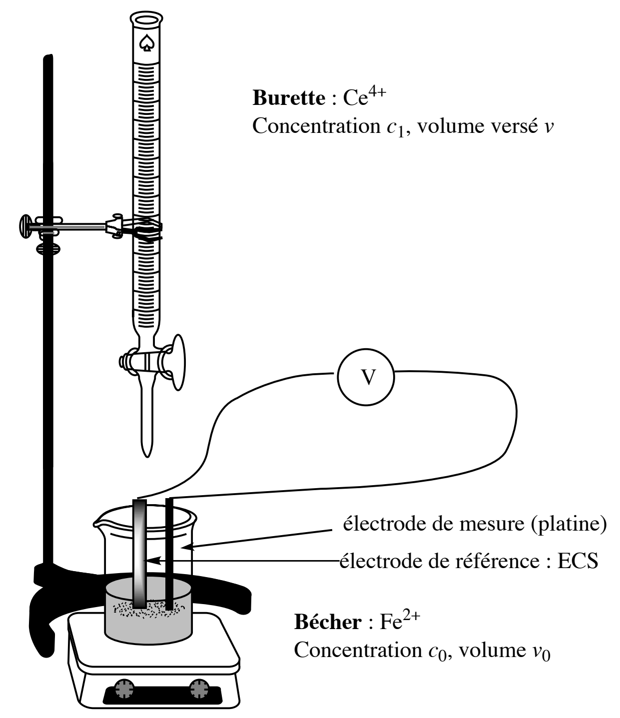


FIGURE 9.21 – Dispositif expérimental

Les tables thermodynamiques fournissent les valeurs numériques des potentiels standard à

25 °C : $E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}74$ V et $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V. La réaction de titrage :

$$Ce^{4+} \quad + \quad Fe^{2+} \quad = \quad Ce^{3+} \quad + \quad Fe^{3+}$$

bénéficie d'une forte constante d'équilibre ($K_T^\circ = 10^{17}$), elle est quantitative. Elle est en outre rapide, elle peut donc effectivement servir à un titrage. **À l'équivalence** les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, ainsi :

$$(n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{Fe^{2+}})_{\text{initial}}$$

et par conséquent :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{eq}$$

avec v_{eq} volume de solution titrante ajouté à l'équivalence. La mesure expérimentale du volume de solution titrante v_{eq} versé à l'équivalence permet de déterminer la valeur de la concentration c_0. En chaque point du titrage l'**équilibre** est réalisé rapidement, ainsi le potentiel pris par l'électrode de platine peut être indifféremment calculé à partir du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} ou à partir du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Incertitude

Nous avons indiqué précédemment l'existence d'une incertitude portant notamment sur la mesure du volume équivalent v_{eq}. L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration c_0 :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Exemple d'application numérique

Nous étudions l'exemple du titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} (volume $v_0 = 10{,}0$ mL) par une solution d'ions Ce^{4+} (concentration $c_1 = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}). Nous mesurons le volume équivalent $v_{eq} = 10{,}0$ mL. Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0{,}05$ mL) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned}\Delta v_{eq} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0{,}05^2 + (0{,}05 + 0{,}05 + 0{,}05 + 0)^2} = 0{,}16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

L'incertitude Δv_{eq} est majorée à la valeur $\Delta v_{eq} = 0{,}2$ mL.


On ne conserve généralement qu'un seul chiffre significatif dans la donnée numérique d'une incertitude, en fournissant le résultat sous une forme majorée.

Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\frac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}$ ou $\frac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0, à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 10 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0{,}02$ mL. Il vient alors : $\frac{\Delta c_0}{c_0} = 0{,}02$. Comme le calcul fournit $c_0 = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}, nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (1{,}00 \pm 0{,}02).10^{-1}\ \text{mol·L}^{-1}.$$


Il faut prendre soin d'utiliser pour l'écriture du résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

Courbe $E_{Pt} = f(v)$

Soit v le volume de solution titrante ajouté, exprimons l'évolution du potentiel de l'électrode de platine en fonction du volume v ajouté : $E_{Pt} = f(v)$.

- $v = 0$: il est difficile de prévoir la valeur du potentiel à partir des conditions opératoires (connues) et des indications de la littérature (potentiels standard). En effet, la présence d'une très faible quantité d'ions fer(III) Fe^{3+} est due à la réduction du dioxygène dissous ou de l'eau solvant par les ions fer(II) Fe^{2+}. Il est difficile de modéliser cette (ou ces) transformation(s). Ceci n'a pas de conséquence sur la détermination de la concentration inconnue à déterminer.
- $0 < v < v_{eq}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel à partir du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} qui est le couple en excès. Les concentrations sont facilement prévisibles à partir des volumes initiaux et versés car la réaction de titrage est quantitative. En utilisant l'équation de NERNST il vient à 25 °C :

$$E_{Pt} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)\ /\ \text{V}$$

  avec :

$$[Fe^{3+}] = \frac{c_1 v}{v + v_0} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{c_0 v_0 - c_1 v}{v + v_0} = \frac{c_1 (v_{eq} - v)}{v + v_0}$$

  d'où :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{v}{v_{\text{eq}} - v}\right) = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

en introduisant la variable sans dimension :

$$x = \frac{v}{v_{\text{eq}}}.$$

- $v_{\text{eq}} < v$: il est plus facile d'exprimer le potentiel à partir du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}(couple en excès, les concentrations sont facilement prévisibles à partir des volumes initiaux et versés). Ainsi :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right)$$

avec :

$$\left[\text{Ce}^{4+}\right] = \frac{c_1\left(v - v_{\text{eq}}\right)}{v + v_0} \qquad \text{et :} \qquad \left[\text{Ce}^{3+}\right] = \frac{c_1 v_{\text{eq}}}{v + v_0}.$$

Ainsi :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log\left(\frac{v - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right) = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log(x-1).$$

Points particuliers, allure de la courbe

En $v = v_{\text{eq}}/2$ (demi-équivalence) :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}.$$

La lecture du potentiel de l'électrode de platine à la demi-équivalence permet une détermination expérimentale du potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}. En $v = 2v_{\text{eq}}$ (double équivalence) :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}.$$

La lecture du potentiel de l'électrode de platine à la double équivalence devrait permettre une détermination expérimentale du potentiel standard du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} (ceci n'est pas précisément le cas, cela sera expliqué à l'occasion de la mise en œuvre expérimentale). En $v = v_{\text{eq}}$ **aucune** des relations précédentes n'est applicable. Une méthode consiste à écrire l'expression du potentiel au point équivalent en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur engagés. Ainsi le potentiel de l'électrode de platine au point équivalent, noté E_{eq} est exprimé par :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}\right) \text{ / V}$$

et par :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}}\right) \text{ / V}$$

(les concentrations qui apparaissent, notées $[X]_{\text{eq}}$, sont les concentrations au point équivalent). La somme des deux relations conduit à :

$$2E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,06\log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}\frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}}\right).$$

Or $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Ce}^{3+}]_{\text{eq}}$ et $[\text{Ce}^{4+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}$. Il vient alors :

$$E_{\text{eq}} = \frac{1}{2}\left(\text{E}^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \text{E}^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}\right).$$

La courbe $E_{\text{Pt}} = f(x)$ prend la forme présentée à la figure 9.22 page 559.

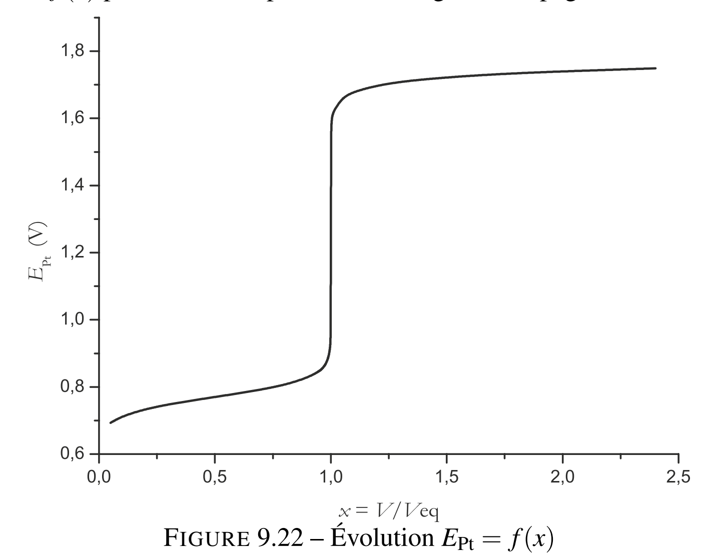


FIGURE 9.22 – Évolution $E_{\text{Pt}} = f(x)$

L'**équivalence** est repérée par une **forte variation du potentiel**.

Indicateurs colorés

L'équivalence peut être repérée en utilisant un **indicateur coloré** d'oxydoréduction introduit en faible quantité. Il s'agit d'une substance intervenant dans un couple oxydant-réducteur Ox/Red dont les formes oxydée et réduite n'ont pas la même couleur (les deux formes sont dissoutes). Le changement de couleur de l'indicateur a lieu autour du potentiel $E = E^\circ_{Ox/Red}$. Un indicateur convenable vérifiera $E_{eq} \approx E^\circ_{Ox/Red}$. Dans le cas du titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}, il est d'usage d'ajouter une faible quantité d'orthophénanthroline *ophen* qui a la propriété de donner naissance à des complexes colorés avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, de formules $[\text{Fe}(ophen)_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(ophen)_3]^{3+}$. Ces complexes colorés forment un couple oxydant-réducteur dont le potentiel standard (égal à 1,1 V) est voisin du potentiel à l'équivalence.

5.2 Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-

Le dispositif expérimental est identique au précédent (paragraphe 5.1). Le bécher contient la solution d'ions fer(II) Fe^{2+} (à la concentration c_0 à déterminer et de volume v_0 connu) et la burette contient la solution d'ions permanganate MnO_4^- (à la concentration c_1 connue). Le volume ajouté est noté v. Le titrage est suivi par une **électrode de platine** (électrode rédox) reliée à un voltmètre et à une **électrode de référence** (électrode au calomel saturée) plongeant elle aussi dans le bécher. Le pH est pris égal à pH $= 0$, par introduction d'une quantité convenable d'acide sulfurique. La réaction de titrage s'écrit :

$$MnO_4^- \quad + \quad 8\,H^+ \quad + \quad 5\,Fe^{2+} \quad = \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O \quad + \quad 5\,Fe^{3+}$$

de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{70}$. **À l'équivalence** les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, ainsi :

$$(n_{Fe^{2+}})_{\text{initial}} = 5(n_{MnO_4^-})_{\text{ajouté}} \qquad \text{d'où :} \qquad c_0v_0 = 5c_1v_{eq}$$

en notant v_{eq} le volume de solution titrante versé à l'équivalence. L'équilibre chimique est rapidement réalisé en chaque point du titrage. Il est possible d'exprimer le potentiel de l'électrode de platine en utilisant indifféremment le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ou bien le couple MnO_4^-/Mn^{2+}. Le potentiel de l'électrode de platine s'exprime en fonction du volume de permanganate ajouté.

- $v = 0$: de même qu'au paragraphe 5.1, il est difficile de prévoir la valeur du potentiel à partir des conditions opératoires (connues) et des indications de la littérature (potentiels standard).
- $0 < v < v_{eq}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel en utilisant le couple en excès Fe^{3+}/Fe^{2+} dont les concentrations sont facilement exprimées en fonction du volume de titrant ajouté (la réaction de titrage est quantitative). Ainsi :

$$\begin{aligned} E_{Pt} &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\left(\frac{5c_1v}{c_0v_0 - 5c_1v}\right) \text{ / V} \\ &= E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\left(\frac{5c_1v}{5c_1v_{eq} - 5c_1v}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\left(\frac{v}{v_{eq} - v}\right) \text{ / V} \end{aligned}$$

ou encore : $E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\left(\dfrac{x}{1-x}\right)$ / V en utilisant la variable sans dimension : $x = \dfrac{v}{v_{eq}}$.

- $v_{eq} < v$: il est alors plus simple d'utiliser le couple MnO_4^-/Mn^{2+}(couple en excès). En supposant un pH $= 0$, il vient :

$$E_{Pt} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{c_1(v - v_{eq})}{c_1v_{eq}}\right) = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{v - v_{eq}}{v_{eq}}\right) \text{ / V}$$

ou encore :

$$E_{Pt} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log(x-1) \text{ / V.}$$

Les points particuliers sont les suivants : $E_{Pt} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ à la **demi-équivalence** et $E_{Pt} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ à la **double équivalence**. Le calcul du potentiel E_{eq} au point équivalent passe par l'utilisation des deux couples engagés. Écrivons l'expression du potentiel E_{eq} en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur :

$$E_{eq} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}\right) \text{ / V}$$

et :

$$E_{eq} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[MnO_4^-]_{eq}}{[Mn^{2+}]_{eq}}\right) \text{ / V}$$

à pH = 0. La deuxième relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés (= 5) puis ajoutée à la première. Ainsi il vient :

$$6E_{eq} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \frac{[MnO_4^-]_{eq}}{[Mn^{2+}]_{eq}}\right).$$

Or à l'équivalence :

$$[Fe^{3+}]_{eq} = 5[Mn^{2+}]_{eq} \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}]_{eq} = 5[MnO_4^-]_{eq}.$$

Ainsi :

$$E_{eq} = \frac{1}{6}\left(E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}}\right).$$

L'allure de $E_{Pt} = f(v)$ est dissymétrique au voisinage du point équivalent (ceci est dû à la stœchiométrie de la réaction : 5 équivalents d'ions Fe^{2+} pour 1 équivalent d'ions MnO_4^-). L'expression $E_{Pt} = f(v)$ fait intervenir un préfacteur logarithmique égal à 0,06 avant l'équivalence et égal à $\frac{0,06}{5}$ après l'équivalence. La détermination du volume équivalent par une méthode type **méthode des tangentes** est inadaptée.

6 Mise en œuvre expérimentale

6.1 Buts, expériences réalisées

Le but de cette mise en œuvre expérimentale est de montrer qu'un titrage par réaction d'oxydoréduction permet, outre un calcul de concentration inconnue, de déterminer les *valeurs numériques* de grandeurs thermodynamiques (E°, K_s, K_d...).

• **Expérience 1**

Le titrage décrit au paragraphe 5.1 est mis en application.

La solution à titrer est une solution d'ions fer(II) Fe^{2+}(de volume $v_0 = 20$ mL mesuré par une pipette jaugée de classe A et de concentration approximative $c_0 \approx 5.10^{-3}$ mol·L^{-1}) préparée à partir de sel de MOHR dissous dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol·L^{-1}. Le

but de l'expérience est, entre autre, de déterminer la valeur précise de cette concentration. Notons que le sel de MOHR est un sulfate d'ammonium et de fer(II) hydraté, de formule $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$, qui permet l'obtention de solutions de fer(II).

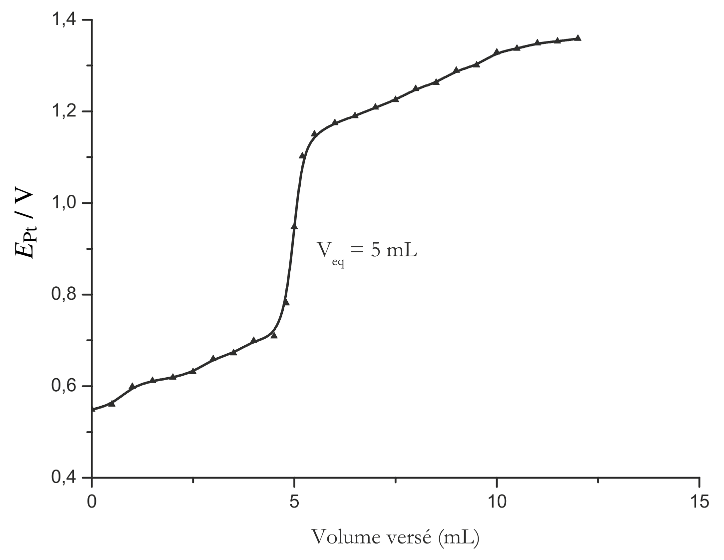


FIGURE 9.23 – Courbe expérimentale

La solution titrante est une solution de sulfate de cérium(IV), dont la concentration vaut : $c_1 = 2{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}, il est dissous dans une solution d'acide sulfurique (1 mol·L^{-1}). Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0{,}05$ mL). Le titrage est suivi par la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence (mesure de la force électromotrice de la pile :

$$\text{Pt / solution d'ions } Fe^{2+} \text{ dosée // KCl}, 3{,}5 \text{ mol·L}^{-1} \text{ / AgCl(s) / Ag(s).}$$

Le choix de l'électrode de platine est lié au fait que toutes les entités oxydoréductrices engagées sont en solution. Cette électrode inerte est indicatrice du potentiel imposé par les couples en solution. L'électrode de référence utilisée lors de cette manipulation est une électrode au chlorure d'argent ; son potentiel est égal à $E_{\text{Ref}} = 199$ mV. L'évolution obtenue expérimentalement pour le potentiel de l'électrode de platine est présentée à la figure 9.23 page 562.

Cette expérience permet de déterminer les potentiels standard des couples engagés.

• Expérience 2 : complexation par l'orthophénanthroline

Les ions fer(II) Fe^{2+} et les ions fer(III) Fe^{3+} donnent des complexes colorés avec l'orthophénanthroline (notée *ophen*) : $[Fe(ophen)_n]^{2+}$ et $[Fe(ophen)_n]^{3+}$. Ces complexes sont respectivement rouge (avec les ions Fe^{2+}) et bleu (avec les ions Fe^{3+}). Les complexes seront notés dans la suite *CII* et *CIII*. La figure 9.24 indique la structure du ligand orthophénanthroline

ophen :

FIGURE 9.24 – Orthophénanthroline

Une masse de 0,40 g d'orthophénanthroline ($M = 198{,}3$ g·mol^{-1}) et une masse de 0,80 g de sel de MOHR ($M = 392{,}1$ g·mol^{-1}) sont pesées et dissoutes dans 50 mL d'eau. La solution est rouge. Cette solution est titrée (avec le même dispositif que pour l'expérience 1) par une solution d'ions cérium(IV) Ce^{4+} à la concentration $c_1 = 5{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

La figure 9.25 indique l'évolution obtenue pour le potentiel de l'électrode de platine . La solution rouge évolue vers le violet, puis devient bleue pour volume versé voisin de 37 mL (détection colorimétrique peu précise).

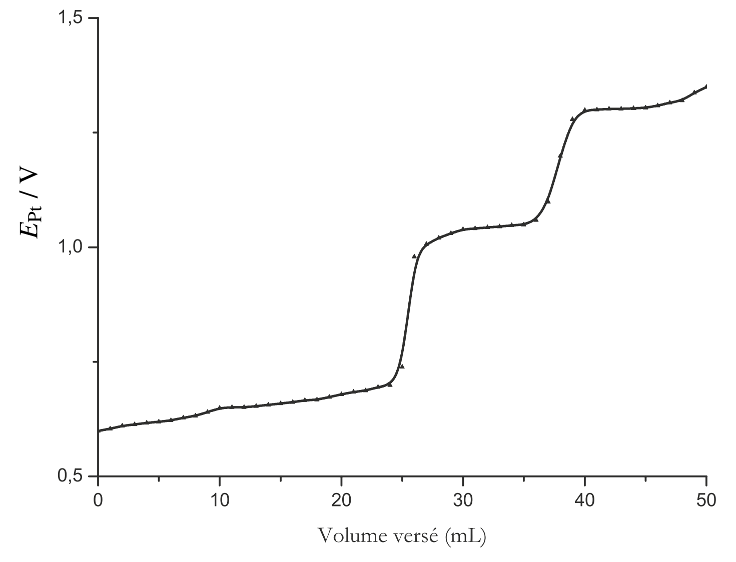


FIGURE 9.25 – Courbe expérimentale

Cette expérience permet de déterminer la valeurs de n (composition des complexes), ainsi que le pK_d du complexe *CII*, noté pK_{dII}(connaissant la *valeur numérique* du pK_d associé au complexe *CIII* : p$K_{dIII} = 11,5$). Ces résultats sont obtenus pour une température de 25 °C.

• **Expérience 3** Le montage réalisé est indiqué par la figure 9.26.

Le bécher 1 contient 50 mL d'une solution saturée de chlorure de potassium KCl. Une électrode au calomel saturée y est plongée. Le bécher 2 contient $v_0 = 20$ mL d'une solution contenant un mélange iodure de potassium KI/ chlorure de potassium KCl (de concentration approximative 2.10^{-2} mol·L^{-1} en chacune des deux espèces, le volume de la solution a été mesuré avec une pipette jaugée de classe A). Une électrode d'argent y est plongée. La burette contient une solution d'ions Ag^+ à la concentration $c_1 = 5{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Nous utilisons

une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0{,}05$ mL). L'apparition d'un solide jaune est constatée dès la première goutte de nitrate d'argent versée. La force électromotrice de la pile ainsi constituée est mesurée. La mesure de cette évolution est un suivi indirect du :

$$\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+].$$

En effet, la force électromotrice notée e s'exprime par :

$$e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ref}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0{,}06\log\left([\text{Ag}^+]\right) - E_{\text{Ref}} \text{ / V.}$$

Ainsi :

$$\text{pAg} = \frac{E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - e - E_{\text{Ref}}}{0{,}06}.$$

Les potentiels $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ et E_{Ref} sont connus :

- $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0{,}80$ V ;
- $E_{\text{Ref}} = 0{,}25$ V

(à 25 °C).

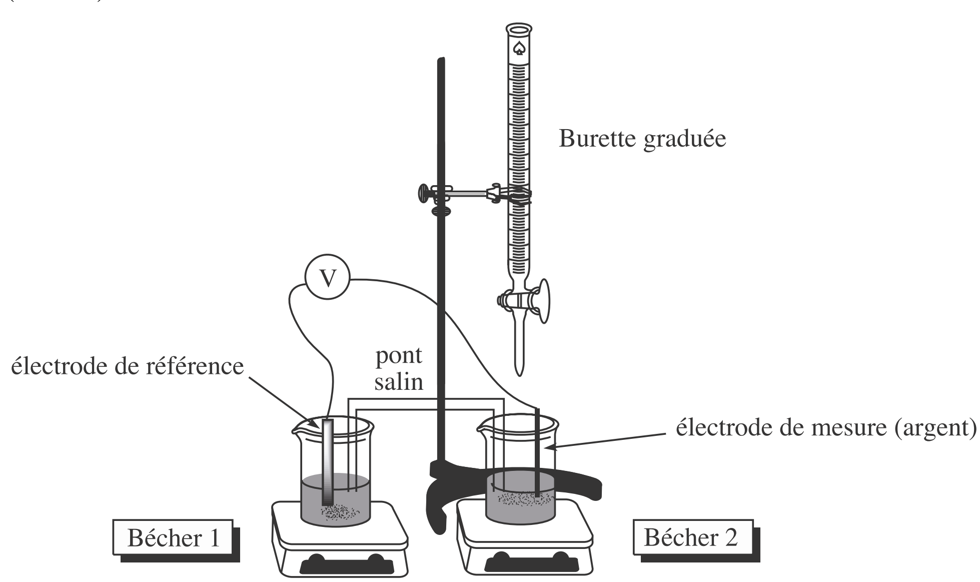


FIGURE 9.26 – Dispositif expérimental

L'évolution observée pour le pAg est représentée à la figure 9.27.

Cette manipulation permet de déterminer expérimentalement les pK_s de l'iodure d'argent AgI(s) et du chlorure d'argent AgCl(s) (et de comparer avec les valeurs tabulées à 25 °C : $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16{,}1$ et $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9{,}8$).

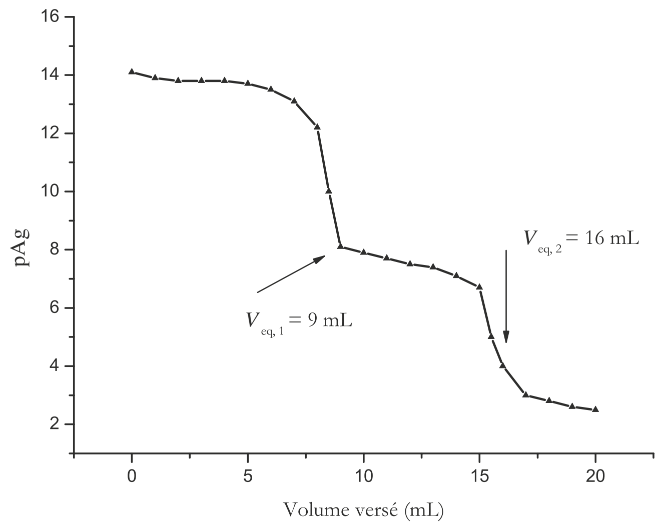


FIGURE 9.27 – Courbe expérimentale

6.2 Exploitations des expériences réalisées

Expérience 1

Le système rencontré a été étudié théoriquement au paragraphe 5. La réaction de titrage s'écrit :

$$Ce^{4+} \quad + \quad Fe^{2+} \qquad = \qquad Ce^{3+} \quad + \quad Fe^{3+}.$$

Elle est largement quantitative et se révèle rapide (indispensable pour un titrage). L'équivalence marquée par un saut de potentiel se situe pour un volume ajouté $v_{eq} = 5$ mL. La relation à l'équivalence permet de déterminer avec précision la concentration de la solution titrée. Ainsi à l'équivalence :

$$(n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{Fe^{2+}})_{\text{initial}}$$

d'où :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{eq} \qquad \text{et} \qquad c_0 = \frac{c_1 v_{eq}}{v_0}.$$

Nous calculons *numériquement* $c_0 = 5{,}0.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\dfrac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\dfrac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}$ ou $\dfrac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0, à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 20 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0{,}04$ mL. Comme dans les situations précédentes :

$$\begin{aligned}\Delta v_{eq} &= \sqrt{(\Delta v_{lecture})^2 + \left(\Delta v_{burette} + \Delta v_{lecture} + \Delta v_{goutte} + \Delta v_{méthode}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05+0,05+0,05+0)^2} = 0{,}16 \text{ mL.}\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\Delta c_0 = 1{,}6.10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$$

et nous annonçons le résultat :

$$c_0 = (5,0 \pm 0,2)\,.10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Les expressions du potentiel de l'électrode de platine avant et après l'équivalence ont montré que :

$$E_{Pt} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

pour un volume versé $v = v_{eq}/2$. *Expérimentalement* il vient : $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}63$ V. Cette valeur est éloignée de la valeur tabulée :

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 \text{ V.}$$

Cet écart s'explique par la présence d'ions sulfate SO_4^{2-} qui complexent les ions métalliques. Le potentiel standard déterminé est un **potentiel standard apparent** dans les conditions de l'expérience. De même les expressions établies pour l'évolution $E_{Pt} = f(v)$ montrent que :

$$E_{Pt} = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

pour $v = 2v_{eq}$. L'expérience montre ici :

$$E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}33 \text{ V.}$$

Ce résultat est éloigné de la grandeur tabulée (il y a intervention d'un phénomène qui dépasse le cadre de ce cours : l'électrode est soumise à un **potentiel mixte**).

Expérience 2

Le ligand *ophen* a été introduit en défaut. La solution initiale contient deux entités susceptibles d'être titrées : les ions fer(II) Fe^{2+} et le complexe $[Fe(\mathit{ophen})_n]^{2+}$ (ceci est bien cohérent avec les deux sauts de potentiel observés). Le changement de couleur, associé au

deuxième saut de potentiel, témoigne de l'apparition du complexe $[Fe(\textit{ophen})_n]^{3+}$ et donc de l'existence de la réaction :

$$Ce^{4+} \quad + \quad [Fe(\textit{ophen})_n]^{2+} \quad = \quad Ce^{3+} \quad + \quad [Fe(\textit{ophen})_n]^{3+}.$$

La première réaction observée en début de titrage était donc :

$$Ce^{4+} \quad + \quad Fe^{2+} \quad = \quad Ce^{3+} \quad + \quad Fe^{3+}.$$

En effet dans la première phase du titrage, le milieu réactionnel ne change pas de couleur, ce qui signifie que la concentration en $[Fe(\textit{ophen})_n]^{2+}$ est approximativement constante. Ces deux réactions sont largement quantitatives et se révèlent rapides. Expérimentalement les équivalences sont rencontrées pour les volumes versés $v_{eq1} = 25$ mL et $v_{eq2} = 37$ mL. Les relations aux équivalences observées permettent de déterminer la stœchiométrie des complexes (valeur de n). Première équivalence :

$$(n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{Fe^{2+}})_{\text{libre}}$$

d'où $(n_{Fe^{2+}})_{\text{libre}} = 25.10^{-3} \times 5,0.10^{-2} = 1,3.10^{-3}$ mol. La quantité d'ions fer(II) Fe^{2+} complexés est donnée par :

$$n_{[Fe(\textit{ophen})_n]^{2+}} = (n_{Fe^{2+}})_{\text{initial}} - (n_{Fe^{2+}})_{\text{libre}} = 2,0.10^{-3} - 1,3.10^{-3} = 7,0.10^{-4} \text{ mol}$$

car la quantité initiale en ions Fe^{2+} est calculée en utilisant la masse de sel de MOHR introduite. La quantité de ligand consommée est $n_{ophen} = 2,0.10^{-3}$ mol. Ainsi le nombre de ligands coordinés au centre métallique vaut expérimentalement $2/0,7 \approx 3$. À la première demi-équivalence :

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}.$$

La valeur $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,65$ V est notée (en milieu sulfate complexant, valeur proche de celle obtenue à l'expérience 1). De même à la deuxième demi-équivalence ($v \approx 31$ mL),

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ_{[Fe(\textit{ophen})_3]^{3+}/[Fe(\textit{ophen})_3]^{2+}}.$$

Expérimentalement il vient :

$$E^\circ_{[Fe(\textit{ophen})_3]^{3+}/[Fe(\textit{ophen})_3]^{2+}} = 1,05 \text{ V}.$$

Or le potentiel standard $E^\circ_{[Fe(\textit{ophen})_3]^{3+}/[Fe(\textit{ophen})_3]^{2+}}$ s'exprime à partir du potentiel standard $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ et des constantes de dissociation des deux complexes selon :

$$E^\circ_{[Fe(\textit{ophen})_3]^{3+}/[Fe(\textit{ophen})_3]^{2+}} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log\left(\frac{K_{dII}}{K_{dIII}}\right).$$

Cette expression est obtenue en écrivant l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $[Fe(\textit{ophen})_3]^{3+}/[Fe(\textit{ophen})_3]^{2+}$. En utilisant $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V et connaissant $pK_{dIII} = 11,5$, il vient expérimentalement $pK_{dII} = 16,2$ (la valeur 17,7 est fournie par des tables thermodynamiques).

Expérience 3

Les réactions de titrage sont des réactions de précipitation. Les solides AgI(s) et AgCl(s) sont successivement formés : AgI(s) est jaune tandis que AgCl(s) est blanc et noircit quand il est exposé à la lumière. L'électrode d'argent (première espèce) sert d'électrode indicatrice de la concentration en ions Ag^+. Entre $v = 0$ et $v = 9$ mL la réaction de titrage s'écrit :

$$Ag^+ \quad + \quad I^- \quad = \quad AgI\,(s) \qquad \text{(de constante d'équilibre : } K_T^\circ = 10^{16,1}\text{)}.$$

Entre $v = 9$ mL et $v = 16$ mL la réaction de titrage s'écrit :

$$Ag^+ \quad + \quad Cl^- \quad = \quad AgCl\,(s) \qquad \text{(de constante d'équilibre : } K_T^\circ = 10^{9,8}\text{)}.$$

Notons que l'apparition d'une réaction de précipitation se traduit sur la courbe par un **point anguleux**. Deux équivalences sont repérées par un saut de pAg pour des volumes versés $v_{eq1} = 9$ mL et $v_{eq2} = 16$ mL. les relations aux équivalences permettent de déterminer les concentrations initiales en ions iodure et chlorure notées respectivement c_{I^-} et c_{Cl^-}.

• Première équivalence :

$$(n_{Ag^+})_{\text{ajouté}} = c_1 v_{eq1} = (n_{I^-})_{\text{initial}} = c_{I^-} v_0.$$

d'où *numériquement* $c_{I^-} = 2{,}3.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le résultat de mesure de la concentration c_{I^-} devra être exprimé sous la forme $c_{I^-} \pm \Delta c_{I^-}$. Nous évaluons la valeur de Δc_{I^-} par :

$$\frac{\Delta c_{I^-}}{c_{I^-}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq1}}{v_{eq1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\dfrac{\Delta c_1}{c_1}$ est négligeable devant $\dfrac{\Delta v_{eq1}}{v_{eq1}}$ ou $\dfrac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0, à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 20 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0{,}04$ mL. Comme dans les situations précédentes :

$$\begin{aligned}\Delta v_{eq} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + \left(\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0{,}05^2 + (0{,}05 + 0{,}05 + 0{,}05 + 0)^2} = 0{,}16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\Delta c_{I^-} = 4{,}1.10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$$

et nous annonçons le résultat :

$$c_{I^-} = (2{,}30 \pm 0{,}04)\,.10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

• Deuxième équivalence :

$$c_1\left(v_{eq2} - v_{eq1}\right) = c_{Cl^-} v_0.$$

Ainsi *numériquement* $c_{Cl^-} = 1{,}8.10^{-2}$ mol·L^{-1}. L'incertitude sur la concentration s'exprime par :

$$\frac{\Delta c_{Cl^-}}{c_{Cl^-}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\left(v_{eq2} - v_{eq1}\right)}{v_{eq2} - v_{eq1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Comme :

$$\Delta\left(v_{eq2} - v_{eq1}\right) = \sqrt{\left(\Delta v_{eq2}\right)^2 + \left(\Delta v_{eq1}\right)^2}$$

il vient dans les mêmes conditions que précédemment :

$$\Delta c_{Cl^-} = 5{,}6.10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}.$$

et nous annonçons :

$$c_{Cl^-} = (1,80 \pm 0,06).10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

La valeur du pAg en deux points de la courbe permet de déterminer expérimentalement le produit de solubilité des précipités engagés. Nous choisissons les points de demi-équivalence pour lesquels il y a une faible variation de pAg. À la première demi-équivalence le solide AgI(s) est présent, son produit de solubilité est vérifié. Une lecture du pAg permet d'écrire $[Ag^+] = 10^{-13,8}$ mol·L^{-1}. À la demi-équivalence $[I^-] = 9{,}4.10^{-3}$ mol·L^{-1} et donc :

$$K_s(\text{AgI}) = 10^{-13,8} \times 9,4.10^{-3} = 1,5.10^{-16}$$

soit :

$$\text{p}K_s = 15,8 \qquad (\text{à } 25\ °\text{C}).$$

À la deuxième demi-équivalence le solide AgCl(s) est présent, son produit de solubilité est vérifié. Une lecture du pAg permet d'écrire $[Ag^+] = 10^{-7,5}$ mol·L^{-1}. À la demi-équivalence $[Cl^-] = 5{,}5.10^{-3}$ mol·L^{-1} et donc :

$$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-7,5} \times 5,5.10^{-3} = 1,7.10^{-10}$$

soit :

$$\text{p}K_s = 9,8 \qquad (\text{à } 25\ °\text{C}).$$

Les résultats obtenus sont conformes aux grandeurs fournies par des tables thermodynamiques.



Remarquons que le dispositif expérimental isole l'électrode au calomel dans un bécher particulier. Il est en effet néfaste de tremper directement l'électrode dans une solution accueillant des ions argent Ag^+ : ceux-ci sont susceptibles de détériorer l'électrode au calomel saturée en réagissant avec les ions chlorure contenus dans l'électrode, ce qui provoque l'obturation du verre fritté.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur (couple rédox).
- Exemples d'oxydants et de réducteurs courants au laboratoire.
- Nombre d'oxydation.
- Réactions de dismutation et de médiamutation.
- Demi-pile (électrode), pile, schématisation et fonctionnement.
- Potentiel d'oxydoréduction, équation de NERNST.
- Diagramme de prédominance (ou d'existence) des espèces oxydoréductrices.
- Échelle de potentiels standard.
- Électrode de première espèce.
- Électrode de deuxième espèce (cas des électrodes de référence type chlorure d'argent ou calomel saturée).
- Électrode de troisième espèce.
- Titrage par réaction d'oxydoréduction : dispositif expérimental (choix des électrodes), réaction de titrage, relation à l'équivalence.
- Utilisation d'indicateurs colorés adaptés aux titrages par réaction d'oxydoréduction.

SAVOIRS-FAIRE

- Équilibrer une demi-équation d'oxydoréduction, équilibrer une équation d'oxydoréduction (en milieu acide ou basique).
- Calculer le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice polyatomique ou dans une structure simple.
- Écrire le potentiel d'oxydoréduction associé à un couple oxydant-réducteur en utilisant l'équation de NERNST.
- Identifier la polarité d'une pile, calculer la force électromotrice d'une pile, estimer la capacité d'une pile.
- Classer des couples oxydant-réducteur sur une échelle de potentiels standard pour identifier le meilleur oxydant ou le meilleur réducteur qui a été introduit dans le milieu.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces *Ox* et *Red* en fonction du potentiel E.
- Prévoir l'existence d'une réaction d'oxydoréduction favorable, à partir d'une échelle de potentiels standard ou par superposition de diagrammes de prédominance.
- Calculer la constante d'équilibre K° d'une réaction d'oxydoréduction à partir de grandeurs données (potentiels standard des couples intervenant dans la réaction étudiée).
- Établir la composition des compartiments d'une pile ayant atteint son état d'équilibre chimique.
- Étudier l'influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur les potentiels standard d'oxydoréduction.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.

- Estimer l'incertitude portant sur la concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages.

MOTS-CLÉS

- Oxydant
- réducteur
- demi-équation d'oxydoréduction
- équation d'oxydoréduction
- nombre d'oxydation
- dismutation
- médiamutation
- demi-pile et pile
- capacité d'une pile
- électrode
- potentiel d'oxydoréduction
- équation de NERNST
- diagramme de prédominance
- diagramme d'existence
- échelle de potentiels standard
- titrages par réaction d'oxydoréduction

Activité documentaire : les piles à combustible

La pile à combustible fournit de l'électricité à partir de dihydrogène et de dioxygène. L'intérêt qu'on lui porte ne cesse de croître depuis 1990 (dans l'optique d'un appauvrissement des réserves naturelles en pétrole à long terme, ainsi que pour des raisons écologiques). L'équation de pile s'écrit :

$$H_2\,(g) \quad + \quad \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \qquad = \qquad H_2O\,(\ell),$$

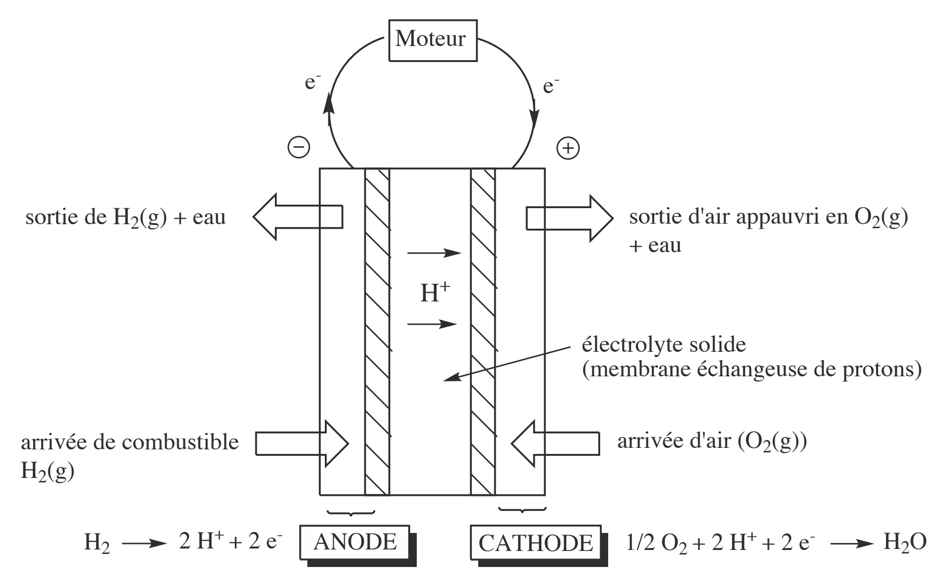
il s'agit de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Les réactions ont lieu autour d'une anode : oxydation du dihydrogène selon :

$$H_2\,(g) \qquad = \qquad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^-$$

et d'une cathode : réduction du dioxygène selon :

$$\frac{1}{2}\,O_2\,(g) \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad 2\,H_2O\,(\ell)$$

séparées par un électrolyte (souvent un polymère solide). Dans une pile à combustible le compartiment anodique est approvisionné de façon continue en combustible dihydrogène H_2(g). Le compartiment cathodique est le plus souvent alimenté par le dioxygène de l'air.



Les piles à combustibles possèdent par rapport à une pile classique des avantages sérieux :

- elles ne rejettent que de l'eau (faibles émissions de monoxyde de carbone CO(g) et de dioxyde de carbone CO_2(g)) ;
- elles possèdent un rendement élevé (non soumis à la limite du cycle de CARNOT) ;
- elles sont silencieuses et simples d'utilisation.

Outre le dihydrogène, le combustible méthanol peut être rencontré. La réaction anodique s'écrit alors :

$$CH_3OH\ (\ell) \quad + \quad H_2O\ (\ell) \quad = \quad CO_2\ (g) \quad + \quad 6\ H^+ \quad + \quad 6\ e^-$$

pour une même réaction cathodique que précédemment. L'équation de pile s'écrit alors :

$$CH_3OH\ (\ell) \quad + \quad \frac{3}{2}\ O_2\ (g) \quad = \quad CO_2\ (g) \quad + \quad 2\ H_2O\ (\ell).$$

Les résultats obtenus à partir de cette pile ne cessent de progresser, en particulier grâce aux progrès réalisés dans le choix du polymère conducteur (électrolyte solide). Citons l'exemple du polyfluorostyrène. Plusieurs projets de recherche visant à l'amélioration de la pile à combustible méthanol sont actuellement en cours.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 521 Oxydation du cuivre par les ions nitrate
Page 522 Oxydation du diiode par les ions bromate
Page 527 Nombres d'oxydation de dérivés de l'uranium
Page 528 Nombres d'oxydation de dérivés oxydés du chlore
Page 537 Étude d'une pile de concentration
Page 549 Calcul d'une constante d'équilibre
Page 553 Détermination d'un potentiel standard

TESTEZ-VOUS

1. Dans le cas du couple $Cu^{2+}/Cu(s)$, l'expression du potentiel d'oxydoréduction à 298 K a la forme suivante (en V) :

A ❑ $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(s)} + 0,06 \log[Cu^{2+}]$

B ❑ $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(s)} + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu(s)]}$

C ❑ $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu(s)} + 0,03 \log[Cu^{2+}]$

2. Dans le cas du couple MnO_4^-/Mn^{2+}, l'expression du potentiel d'oxydoréduction à 298 K a la forme suivante (en V) :

A ❑ $E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

B ❑ $E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]h^8}{[Mn^{2+}]}$

C ❑ $E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0,06 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

3. Le nombre d'oxydation du manganèse dans l'ion MnO_4^- est égal à :

A ❑ $-$I

B ❑ $+$V

C ❑ $+$VII

4. Le passage de $Cr_2O_7^{2-}$ à $Cr(OH)_3(s)$ est une réaction d'oxydoréduction :

A ❑ Vrai

B ❑ Faux

5. Le passage de $Cr_2O_7^{2-}$ à $HCrO_4^-$ est une réaction d'oxydoréduction

A ❑ Vrai

B ❑ Faux

6. Laquelle de ces électrodes est une électrode de référence ?

A ❑ Électrode au calomel saturée

B ❑ Électrode d'argent

C ❑ Électrode de verre

7. Pour suivre par potentiométrie le titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-, il faut utiliser les électrodes suivantes :

A ❑ Une ESH et une ECS

B ❑ Une électrode de platine et une ECS

C ❑ Une électrode de verre et une ECS

TESTEZ-VOUS

8. Quand une pile, d'équation de pile : $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$ cesse de débiter, on observe :
   - A ❑ $E(Ox_1/Red_1) > E(Ox_2/Red_2)$
   - B ❑ $E(Ox_1/Red_1) < E(Ox_2/Red_2)$
   - C ❑ $E(Ox_1/Red_1) = E(Ox_2/Red_2)$

9. À l'occasion d'une dismutation, on observe toujours :
   - A ❑ Une augmentation et une diminution du nombre d'oxydation d'un élément chimique
   - B ❑ La transformation de deux nombres d'oxydation d'un élément chimique en un nombre d'oxydation intermédiaire de ce même élément chimique
   - C ❑ Un dégagement gazeux

10. À l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction entre une forme oxydée Ox_1 et une forme réduite Red_2, le nombre d'électrons échangés peut être différent pour Ox_1 et pour Red_2
   - A ❑ Vrai
   - B ❑ Faux

Dans les exercices, on prendra, sauf indication contraire, $\frac{RT}{\mathscr{F}}\ln(10) = 0{,}06$ V à 298 K.

9.1 Potentiel d'électrode, force électromotrice (★)

1. À 298 K, Calculer le potentiel d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre(II) de concentration $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

2. Calculer la force électromotrice de la pile constituée de l'électrode précédente et d'une électrode au calomel saturée (ECS) à 298 K.

Données à 298 K : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0{,}34$ V ; $E_{ref}(ECS) = 0{,}25$ V.

9.2 Détermination d'un produit de solubilité (★)

Dans un bécher contenant à 298 K une solution de chlorure de sodium de concentration $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}, on plonge une électrode d'argent et une électrode au sulfate mercureux, notée SM. Après ajout d'une goutte de nitrate d'argent (qui ne modifie pas le volume de la solution initiale), le chlorure d'argent précipite et la force électromotrice mesurée ($e = E_{Ag} - E_{ref}$) vaut $e = -0{,}33$ V.
Déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent(I) AgCl(s) à 298 K.

Données à 298 K : $E^\circ(Ag^+/Ag(s)) = 0{,}80$ V ; $E_{ref}(SM) = 0{,}65$ V.

9.3 Réaction d'oxydoréduction (★★)

Dans un bécher sont introduits à 298 K une solution de nitrate de fer(III) de concentration $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} et de l'argent métallique en excès.

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu.

2. Écrire la réaction chimique se déroulant dans le bécher.

3. Exprimer de deux façons différentes le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution.

4. Calculer la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bécher à 298 K.

5. Calculer les concentrations à l'équilibre chimique. Commenter.

Données à 298 K : $E°(Ag^+/Ag(s)) = 0{,}80$ V ; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V.

9.4 Influence de la complexation (★)

Calculer à 298 K le potentiel d'électrode d'une électrode de platine plongeant dans une solution constituée d'un mélange équimolaire ($c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}) de nitrate ferreux (Fe^{2+}) et de nitrate ferrique (Fe^{3+}) en présence d'acide sulfurique. Celui-ci fixe la concentration en ions sulfate à la concentration $c'_0 = 1{,}0$ mol·L^{-1}.

Données à 298 K : $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V.

- $Fe^{2+} + SO_4^{2-} = [Fe(SO_4)]$ $\quad \beta_{II} = 10^{2,6}$
- $Fe^{3+} + SO_4^{2-} = [Fe(SO_4)]^+$ $\quad \beta_{III} = 10^{4,1}$.

9.5 Étalonnage d'une solution d'ions permanganate (Agro-Véto) (★★)

Alerté par la présence d'un dépôt foncé (MnO_2(s)) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium K^+,MnO_4^- (dont la concentration initiale était de 0,03 mol·L^{-1}) on désire vérifier la concentration cette solution.
Protocole : On introduit à 298 K une masse $m_0 = 127{,}2$ mg d'oxalate de sodium ($2\,Na^+$,$C_2O_4^{2-}$) dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse(II) ($MnCl_2$). L'ensemble est titré par une solution de K^+,MnO_4^- de concentration c_0. On mesure un volume $v_{eq} = 18{,}7$ mL à l'équivalence. Lors de la réaction, aucune formation de solide (MnO_2(s)) n'est observée.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage admettant comme réactif les anions permanganate et oxalate ainsi que les cations H^+. Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

2. Comment l'équivalence est-elle repérée ?

3. Le protocole indique que l'on ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse(II) (dont la quantité de matière n'est pas maîtrisée). Quel est le rôle du chlorure de manganèse ainsi ajouté ?

4. La mesure de m_0 est réalisée sur une balance précise à $\pm 0{,}1$ mg près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de $\pm 0{,}03$ mL. En utilisant la formule de propagation des incertitudes, exprimer la concentration c_0 et l'incertitude sur sa mesure.

Données à 298 K : $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51$ V ; $E°(CO_2(g)/C_2O_4^{2-}) = -0{,}49$ V.

Masse molaire de l'oxalate de sodium ($2\,Na^+$,$C_2O_4^{2-}$) : $M = 134{,}0$ g·mol^{-1}.

9.6 Titrage potentiométrique (d'après ENS) (★★)

On réalise à 298 K le titrage d'une solution (volume $v_0 = 20{,}0$ mL) contenant des ions étain(II) Sn^{2+} (concentration c_0) par une solution d'ions fer(III) Fe^{3+} (concentration $c = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}). On désire suivre ce titrage par potentiométrie.

1. Décrire le dispositif expérimental nécessaire, en particulier la nature des électrodes utilisées. Comment repérer expérimentalement l'équivalence ?

2. Écrire la réaction de titrage, calculer *numériquement* la constante d'équilibre.

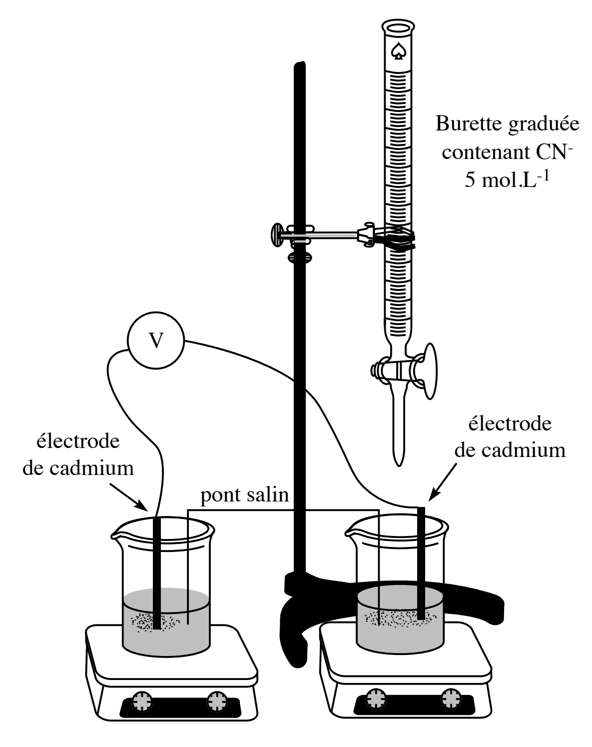
3. On mesure un volume équivalent $v_{eq} = 20{,}0$ mL. En déduire la valeur de c_0.

4. Exprimer la valeur du potentiel E de l'électrode de mesure au cours du titrage en fonction de v, volume de titrant ajouté. On distinguera les cas $v < v_{eq}$, $v > v_{eq}$ et finalement $v = v_{eq}$.

Données à 298 K : $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V et $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}14$ V.

9.7 Complexes cyanurés du cadmium (Mines-Ponts) (★★)

L'ion cyanure CN^- donne un complexe stable de formule $[Cd(CN)_n]^{2-n}$ avec les ions cadmium Cd^{2+}. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de formation K de ce complexe et l'indice de coordination entier n. On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :



Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire $c_0 = 5{,}00$ mol·L^{-1}. On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ (E_i représente le potentiel de l'électrode de cadmium dans le compartiment i) de la pile formée

pour différents volumes de la solution de cyanure versés. Les résultats sont obtenus à 298 K :

V_{CN^-} / mL :	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
e / mV :	327	363	384	399	420	435	447

On pourra négliger l'effet de la dilution dû à l'addition de la solution de cyanure et, la concentration des ions cyanure dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de volume de solution de cyanure ajoutée, l'ion cyanure est en large excès, après la formation de complexe, dans le compartiment (2).

Dans cet exercice on prendra à 298 K : $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}\ln(10) = 0{,}059$ V.

1. Écrire la relation existant entre e, K, n et $[CN^-]$, concentration des ions cyanure dans le compartiment (2).

2. Montrer qu'il est possible, dans les conditions expérimentales proposées, de déterminer graphiquement K et n.

3. En déduire la valeur de n ainsi qu'une valeur approchée de K.

APPROFONDIR

9.8 Pile à combustible (CCP) (★)

Dans certaines piles à combustible, on utilise le dihydrogène comme combustible et le dioxygène comme comburant. La réaction globale de la pile a pour équation bilan :

$$H_2\,(g) \quad + \quad \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \qquad = \qquad H_2O\,(\ell).$$

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° correspondant à cette réaction (en fonction des activités des constituants).

Cette réaction est en fait l'association de deux demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant-réducteur $H^+/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O$.

2. Écrire l'expression des deux demi-équations d'oxydoréduction.

3. Les deux demi-réactions ont lieu sur deux électrodes. Indiquer la réaction cathodique et la réaction anodique.

4. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples (à 298 K).

5. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard des couples $H^+/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O$. Calculer sa valeur à 298 K et commenter.

Données à 298 K : $E^\circ(H^+/H_2) = 0{,}00$ V ; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V.

9.9 Étude d'une pile de concentration (d'après E3A) (★★)

Le système réactionnel est une pile électrochimique à 298 K utilisant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}. Dans le bécher A, on a initialement 50 mL d'une solution à 0,10 mol·L^{-1} de sulfate ferreux ($[Fe^{2+}]_{0A} = 0{,}10$ mol·L^{-1}) et 0,20 mol·L^{-1} de chlorure ferrique totalement dissous ($[Fe^{3+}]_{0A} = 0{,}20$ mol·L^{-1}). Dans le bécher B, on a mis au départ 50 mL d'une solution à

0,20 mol·L^{-1} de sulfate ferreux ($[Fe^{2+}]_{0B} = 0{,}20$ mol·L^{-1}) et 0,10 mol·L^{-1} de chlorure ferrique totalement dissous ($[Fe^{3+}]_{0B} = 0{,}10$ mol·L^{-1}). On utilise des électrodes de platine et un pont salin au chlorure de potassium. $\mathscr{R}$ est une très grande résistance. Les phénomènes dissipatifs dus au pont salin ou à la résistance $\mathscr{R}$ sont négligés.

1. Déterminer la différence de potentiel $E_A - E_B$ initiale dans cette pile. Dans quel sens les électrons circulent-ils ?

2. En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (par exemple Fe^{3+}_A pour les ions ferriques du bécher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile (*équation de pile*).

3. Quelle est la valeur de la différence de potentiel lorsque le système n'évolue plus ?

4. Déterminer les concentrations finales en ions ferreux et en ions ferrique à l'équilibre.

5. Déterminer la capacité de la pile (quantité d'électricité délivrée dans le circuit extérieur entre l'instant initial et l'état d'équilibre).

Données à 298 K : Dans la relation de NERNST, on prendra $\dfrac{RT}{\mathscr{F}}\ln(10) = 0{,}059$ V.

À titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est $E^\circ = 0{,}77$ V.
Constante de FARADAY : $\mathscr{F} = 96\,500$ C·mol^{-1}.

9.10 Dosage de l'étain (d'après Centrale-Supélec) (★)

On dispose d'une solution d'étain(II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux Sn^{2+}, de concentration inconnue c. L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :

- dans un erlenmeyer de 100 mL, verser 10,0 mL de la solution d'étain(II) à doser ;
- sous forte agitation, ajouter lentement 5,0 mL d'une solution de diiode de concentration $c_0 = 1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune-orange persiste ;
- on ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon ;
- on titre le diiode qui n'a pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $c'_0 = 5{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1}. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange à titrer.

1. a. Quel est le nom de l'instrument de verrerie utilisé pour prélever les 10,0 mL de la solution à titrer et pour les verser dans l'erlenmeyer ?

b. Lors d'un dosage volumétrique qu'appelle-t-on équivalence ?

c. Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et le cation stanneux Sn^{2+}.

d. Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et l'anion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

e. Montrer qualitativement que ces réactions peuvent *a priori* servir à un titrage.

f. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre le diiode et l'ion stanneux à 298 K.

2. En respectant à la lettre le mode opératoire ci-dessus, lors du dosage diiode/thiosulfate, un étudiant repère un volume équivalent v_{eq} égal à 0,9 mL. Déterminer la valeur de la concentration c ainsi obtenue.

3. Lorsque l'étudiant présente ses résultats (volume équivalent et concentration) à son professeur, ce dernier lui indique que ses valeurs sont sujettes à caution et lui demande de recommencer le titrage après avoir dilué dix fois la solution de thiosulfate de sodium et en conservant le reste du protocole opératoire.

a. Décrire la suite des opérations nécessaires pour diluer dix fois une solution. On précisera bien le nom des instruments utilisés.

b. Pourquoi ces résultats sont-ils discutables ?

c. Que penser de la modification apportée par le professeur ?

d. En recommençant selon les nouvelles modalités, l'étudiant obtient un volume équivalent de 9,2 mL. Calculer la nouvelle valeur obtenue pour la concentration c.

Données à 298 K :

Couple *Ox/Red*	Sn^{4+}/Sn^{2+}	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$O_2(g)/H_2O(\ell)$
E^o / V	0,14	0,62	0,09	1,23

9.11 Pile à combustible à méthanol direct (Mines) (★)

Des piles à combustible sont développées actuellement à partir de méthanol, nous étudierons celle à méthanol direct dans laquelle le méthanol est utilisé tel quel en tant que réducteur, l'oxydant étant du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (microordinateurs, téléphones ou autres). Elles fonctionnent à des températures relativement basses autour de 70 °C. Le biométhanol est obtenu à partir de la biomasse lignocellulosique en deux étapes : conversion en gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) puis recombinaison en méthanol CH_3OH. Les électrodes sont en graphite, métal ou en matériaux composites. La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions. Le méthanol est susceptible d'être oxydé en dioxyde de carbone. On note $e^\circ = \dfrac{RT}{\mathscr{F}}\ln(10)$ à la température de fonctionnement de la pile.

1. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (1) contenant le méthanol et en déduire l'expression du potentiel de NERNST E_1 correspondant. Remarque : la situation étudiée correspond à un mélange eau/méthanol en quantités proches, leurs activités sont alors égales à leurs fractions molaires.

2. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (2) contenant le dioxygène et en déduire l'expression du potentiel de NERNST E_2

3. Le courant circule dans le circuit, à l'extérieur de la pile, en partant de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1. En déduire les polarités attendues de la pile et exprimer sa force électromotrice.

4. Indiquer en justifiant, quelle électrode est la cathode et laquelle est l'anode. En déduire la réaction qui se produit lorsque la pile débite.

5. Si on admet que le rendement d'une pile est de 80 %, exprimer la quantité d'électricité formée à partir de 10 mL de méthanol.

6. Pendant combien de temps pourrait fonctionner la pile, en admettant toujours un rendement de 80 %, lorsqu'elle délivre un courant d'intensité supposée constante de 10 A ? Conclure.

Données à 298 K :
Densité du méthanol liquide : $d = 0,80$. Masse molaire du méthanol : $M = 32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Potentiels standard à 298 K : $E°(CO_2(g)/CH_3OH) = 0{,}02$ V ; $E°(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23$ V.

9.12 Étude de la pile fer/iode (ENGEES) (★★★)

On se propose de mettre en évidence la notion de différence de potentiel dans une pile fer/iode. à cet effet, on prépare deux solutions à 298 K :

- solution A : préparer dans une fiole jaugée de 100 mL, une solution aqueuse contenant 254 mg de diiode (1,00.10^{-4} mol) et 9,96 g d'iodure de potassium (6,00.10^{-2} mol). Transvaser dans un bécher de 150 mL.
- solution B : préparer dans une fiole jaugée de 250 mL une solution aqueuse contenant 411,0 mg d'hexacyanoferrate(III) de potassium (1,25.10^{-3} mol) et 264,0 mg d'hexacyanoferrate(II) de potassium (0,625.10^{-3} mol). Ajouter une pointe de spatule d'hydrogénocarbonate de sodium pour assurer un pH voisin de 8. Transvaser dans un bécher de 400 mL.

Dans cet exercice on prendra à 298 K : $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}\ln(10) = 0{,}059$ V.

1. Étude du système iode/iodure

On plonge une électrode de platine et une électrode de référence (calomel à solution saturée en chlorure de potassium) de potentiel $E_{\text{ref}} = 0{,}245$ V dans la solution A et on mesure la différence de potentiel $u_A = E_{\text{Pt,A}} - E_{\text{ref}} = 211$ mV si la dissolution du diode est complète. En présence d'ions iodure I^-, le diiode I_2 forme un complexe I_3^- selon la réaction :

$$I_2 \quad + \quad I^- \quad = \quad \text{I3-} \qquad \beta_1 = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 790 \quad \text{à 298 K.}$$

a. Calculer les concentrations des différentes espèces dans la solution A.

b. Écrire les demi-équations rédox pour les deux couples I_2/I^- et I_3^-/I^- et les relations de NERNST correspondantes. Quelle relation lie les potentiels standard des deux couples ?

c. En déduire le potentiel standard de chaque couple à 298 K (température de la pièce).

2. Étude du système $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$

On plonge une électrode de platine et une électrode de référence (calomel à solution saturée en chlorure de potassium) dans la solution B et on mesure la différence de potentiel $u_B = E_{\text{Pt,B}} - E_{\text{ref}} = 176$ mV.

a. Écrire la demi-équation rédox du couple étudié et la relation de NERNST correspondante.

b. En déduire le potentiel standard du couple à 298 K.

3. Fonctionnement d'une pile électrochimique

On plonge à nouveau, dans chaque solution une électrode de platine et on relie les deux béchers par un pont salin pour obtenir une pile dont on mesure la f.e.m. $u_C = 34$ mV.

a. Cette mesure est-elle cohérente avec les précédentes ?

b. Réaliser un schéma de la pile.

c. Préciser, sur le schéma, la polarité des électrodes et le sens du courant.

d. Écrire la réaction globale de fonctionnement de la pile.
e. Calculer la constante de cette réaction à 298 K.

4. Mélange de S_A et de S_B

On mélange les solutions A et B dans le même bécher de 500 mL. On agite, puis on plonge deux électrodes de platine et on attend l'équilibre : on mesure la différence de potentiel u_D. On remplace ensuite une des électrodes par une électrode de référence (calomel à solution saturée en chlorure de potassium) : on mesure la différence de potentiel $u_E = 205$ mV.
a. Que vaut u_D ?
b. Calculer le potentiel à l'équilibre.
c. Calculer la concentration des diverses espèces à l'équilibre.

9.13 Titrage des ions cuivrique en solution (CCP) (★★)

Principe du titrage : on se propose dans cette partie de titrer les ions cuivrique Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse à 298 K en les faisant réagir avec les ions iodure I^- d'une autre solution.

1. Une réaction entre les ions cuivrique Cu^{2+} et les ions iodure I^- vous paraît-elle envisageable en ne tenant compte que de réactions d'oxydoréduction, compte-tenu des potentiels rédox standard ?

2. En fait la réaction est compliquée par l'apparition du précipité d'iodure de cuivre(I) (iodure cuivreux) de formule CuI(s) par réaction entre l'ion cuivreux Cu^+ et l'ion iodure I^-. Écrire la demi-équation rédox mettant en jeu le couple Cu^{2+}/CuI(s).

3. En considérant une solution aqueuse contenant des ions cuivrique Cu^{2+}, cuivreux Cu^+, iodure I^- et le précipité d'iodure cuivreux CuI(s), déterminer le potentiel standard associé au couple Cu^{2+}/CuI(s) à 298 K. Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur, soit 0,89 V.

4. Quelle réaction se produit donc lorsque l'on mélange des ions cuivrique et des ions iodure en solution dans des conditions standard ?

5. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K et en déduire si celle-ci est utilisable pour un titrage des ions cuivrique.

6. Pour réaliser le titrage, on se place en excès d'ions iodure et on dose le diode I_2 formé par l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

7. Réalisation pratique du dosage.
À 20,0 mL d'une solution d'ions cuivrique de concentration inconnue, on ajoute 50,0 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $2{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1}. Ce dernier dosage nécessite 18,0 mL de thiosulfate.
a. Déterminer la concentration de la solution d'ions cuivrique.
b. Vérifier que le système est bien en excès d'ions iodure.

Données à 298 K : Produit de solubilité de l'iodure de cuivre(I) CuI (s) : $K_s = 10^{-12}$.
$E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0{,}34$ V ; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}17$ V ; $E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0{,}62$ V ;

$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}08$ V.

9.14 Le mercure et ses ions en solution aqueuse (CCP) (★★)

Les nombres d'oxydation à considérer pour l'élément Hg sont les degrés 0, +I et +II. Le mercure liquide est seul dans sa phase. La température sera toujours égale à 298 K.

Données :

- Masses atomiques molaires en $g{\cdot}mol^{-1}$: Hg : 200,6 O : 16,0 H : 1,0 ;
- Constante de FARADAY : $\mathscr{F} = 96\,500$ $C{\cdot}mol^{-1}$;
- Produit ionique de l'eau K_e : $K_e = 10^{-14}$;
- Produits de solubilité : $Hg(OH)_2$(s) : $K_{s1} = 2,36.10^{-26}$; $Zn(OH)_2$(s) : $K_{s2} = 7,08.10^{-18}$
- Potentiels standard à pH = 0

Couple	$Hg_2^{2+}/Hg(\ell)$	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	$Hg^{2+}/Hg(\ell)$	O_2 (g)/$H_2O(\ell)$	$Zn^{2+}/Zn(s)$
E^o (V)	0,80	0,91	0,85	1,23	$-0,76$

1. Les solutions aqueuses d'ion mercureux

a. L'ion mercureux existe en solution aqueuse acide sous la forme d'un ion condensé dimère de formule Hg_2^{2+}. Écrire la demi-équation rédox associée au couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}.

b. L'ion mercureux Hg_2^{2+} est oxydé en solution acide en ion mercurique Hg^{2+} par le dioxygène O_2 atmosphérique qui se dissout dans l'eau. Justifier qualitativement cette observation pour pH = 0 et écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation.

c. Afin de conserver une solution acide d'ions Hg_2^{2+} au laboratoire, on y introduit quelques gouttes de mercure liquide. Les ions Hg_2^{2+} sont ainsi régénérés, au fur et à mesure de leur oxydation par le dioxygène atmosphérique. Quelle réaction peut se produire entre l'ion mercurique Hg^{2+} et le mercure Hg introduit ? Justifier. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rapportée à une mole d'ions mercurique.

d. Application

Une solution S, de concentration initiale $1,00.10^{-1}$ $mol{\cdot}L^{-1}$ en ions mercureux Hg_2^{2+} a été partiellement oxydée par le dioxygène dissous. Elle contient maintenant $2,00.10^{-2}$ $mol{\cdot}L^{-1}$ d'ions mercurique et on considère qu'il ne reste plus de dioxygène dans cette solution. Quelle est la concentration des ions mercureux restant dans cette solution ?

e. Afin de régénérer les ions mercureux, on ajoute, sans variation de volume quelques gouttes de mercure liquide. Quelle est la concentration en ions mercurique après cette addition sachant qu'il reste du mercure liquide ? Quel est le pourcentage des ions mercurique ainsi éliminés ?

2. Utilisation du mercure au degré +II dans la pile au mercure ou "pile bouton"

La pile au mercure est appelée communément *pile bouton* à cause de sa forme. Sa description simplifiée est schématisée ci-dessous :

$Hg(\ell)/Hg(OH)_2(s)/Na^+,OH^-$ (solution aqueuse) / $Zn(OH)_2$(s) / Zn(s)

demi-pile (1) demi-pile (2)

La demi-pile (1) contient du mercure liquide au contact d'hydroxyde mercurique solide $Hg(OH)_2(s)$ et d'une solution de soude concentrée. La demi-pile (2) contient du zinc métallique au contact d'hydroxyde de zinc solide $Zn(OH)_2(s)$ et de la même solution de soude concentrée.

a. Exprimer les potentiels $E_{(1)}$ et $E_{(2)}$ des couples oxydant/réducteur de chaque demi-pile en fonction des potentiels standard fournis, des produits de solubilité des hydroxydes, du produit ionique de l'eau et du pH de la solution de soude. Donner les expressions numériques de $E_{(1)}$ et $E_{(2)}$, en Volt, en fonction du pH ; en déduire le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

b. Montrer que la force électromotrice, e, de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte. Quelle est sa valeur ?

c. Écrire les équations des réactions électrochimiques à chaque électrode ainsi que l'équation bilan de la réaction se produisant dans la pile entre les espèces solides.

d. On veut conférer à cette pile une autonomie de 2 A·h à 298 K (c'est-à-dire que la pile est capable de délivrer une intensité de 2 A pendant 1 h avant d'être usée). Quelle masse minimale d'hydroxyde mercurique doit-on utiliser ?

9.15 Titrage des ions fer(II) et cobalt(II) (Agro-Véto) (★★★)

La solution étudiée est constituée d'un mélange d'ions fer(II) Fe^{2+} et d'ions cobalt(II) Co^{2+} (solution A). On effectue d'abord un titrage de cette solution par une solution d'ions cérium(IV) Ce^{4+} de concentration $1{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1} (solution B) en milieu acide, puis un second titrage en présence d'un ligand azoté l'*ortho*phénanthroline noté *oph*. Les titrages sont suivis par potentiométrie à l'aide d'une électrode de mesure en platine et d'une électrode de référence : l'électrode au calomel saturée (ECS). Les courbes expérimentales présentant l'évolution de la différence de potentiel $u = E_{Pt} - E_{ECS}$ en fonction du volume v de solution d'ions cérium(IV) versée sont tracées.

1. Premier titrage

Le bécher du titrage contient $V_0 = 20{,}0$ mL de la solution A et 20 mL d'acide sulfurique à 0,05 mol·L^{-1}. La burette contient la solution B. On obtient une courbe croissante qui présente un saut pour $v = v_e = 11{,}5$ mL. à la demi-équivalence on lit $u = 0{,}48$ V et à la double équivalence on lit $u = 1{,}16$ V.

a) Pourquoi se place-t-on en milieu fortement acide ?

b) À l'aide des valeurs des potentiels standard des couples oxydant/réducteur mis en présence, prévoir lequel des cations est dosé. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

c) En déduire la concentration du cation dosé.

d) Certains points particuliers de la courbe permettent d'obtenir une valeur expérimentale des potentiels standard des couples oxydant/réducteur impliqués dans la réaction. Lesquels ?

e) Proposer une interprétation simple des écarts entre les valeurs obtenues expérimentalement et les données fournies.

2. Deuxième titrage

Le bécher du titrage contient $V_0 = 20{,}0$ mL de la solution A, 20 mL d'eau et $2{,}00.10^{-1}$ g d'*ortho*phénanthroline (masse molaire $M = 198{,}2$ g·mol^{-1}). La burette contient la solution B. On obtient une courbe croissante présentant deux sauts (pour un volume de titrant versé

égal à $v_{e1} = 6{,}5$ mL et $v_{e2} = 18{,}0$ mL). à la première demi-équivalence on lit $u = 0{,}40$ V et à la deuxième demi-équivalence on lit $u = 0{,}88$ V. On suppose que l'*ortho*phénanthroline forme des complexes stables avec les ions du fer et du cobalt. L'*ortho*phénanthroline est un ligand bidentate qui forme des complexes de stœchiométrie $M(oph)_3^{n+}$ où M^{n+} est un cation métallique. On suppose que le ligand est introduit en excès (cette hypothèse utile pour l'interprétation de la courbe sera vérifiée dans la suite).

a) Qu'est-ce-qu'un ligand bidentate ?

b) Combien d'équivalence observe-t-on ? Écrire les équations des réactions. En utilisant les résultats du premier titrage, déterminer l'ordre dans lequel elles se produisent.

c) En déduire la concentration du second cation dans la solution A.

d) Montrer que le ligand a effectivement été introduit en excès.

e) À l'aide de la courbe, donner une valeur approchée des potentiels standard apparents des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Co^{3+}/Co^{2+} en présence d'*ortho*phénanthroline.

f) On note les constantes globales de formation des complexes :
β_3 pour $[Fe(oph)_3]^{3+}$; β_2 pour $[Fe(oph)_3]^{2+}$; β_3' pour $[Co(oph)_3]^{3+}$ et β_2' pour$[Co(oph)_3]^{2+}$. Calculer le rapport des constantes globales de formation des complexes : β_3/β_2 pour le fer et β_3'/β_2' pour le cobalt.

Données à 298 K : $E_{ECS} - E_{ESH} = 0{,}25$ V. (ECS : électrode au calomel saturée ; ESH : électrode standard à hydrogène) ; $E°(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}84$ V ; $E°(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}44$ V ; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V ; $pK_s(Fe(OH)_3(s)) = 38{,}0$ et $pK_s(Co(OH)_2(s)) = 14{,}0$.

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.B ; 3.C ; 4.A ; 5.B ; 6.A ; 7.B ; 8.C ; 9.A ; 10.B.

9.1 Potentiel d'électrode, force électromotrice

1. L'application de la formule de NERNST à l'électrode de cuivre permet d'exprimer le potentiel de celle-ci :

$$E_{Cu} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) + \frac{0,06}{2}\log([Cu^{2+}])$$

soit, *numériquement* :

$$E_{Cu} = 0,34 + 0,03.\log(10^{-2}) = 0,34 - 0,06 = 0,28 \text{ V}.$$

2. Soit e la force électromotrice de la pile constituée de l'électrode de cuivre et d'une électrode au calomel saturée :

$$e = E_{Cu} - E_{ECS} = 0,28 - 0,25 = 30 \text{ mV}.$$

9.2 Détermination d'un produit de solubilité

Pour accéder au produit de solubilité, il faut connaître pour un même système, la concentration des deux ions constituant le solide. Ici, la concentration en ions chlorure est égale à la concentration initiale, la quantité de chlorure qui précipite est supposée négligeable et la mesure de la force électromotrice donne la concentration en ions argent(I) :

$$e = E_{Ag} - E_{ref} = E^\circ(Ag^+/Ag(s)) + 0,06.\log([Ag^+]) - E_{ref}$$

La concentration en ions argent(I) est donc :

$$\log([Ag^+]) = \frac{(-0,33 - 0,80 + 0,65)}{0,06} = -8$$

d'où $[Ag^+] = 10^{-8}$ mol·L^{-1}. Ainsi le produit de solubilité du chlorure d'argent AgCl(s) vaut :

$$K_s = [Cl^-].[Ag^+] = 10^{-2}.10^{-8} = 10^{-10}.$$

9.3 Réaction d'oxydoréduction

1. Les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu ici sont :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$
$$Ag^+ + e^- = Ag\ (s).$$

2. La réaction d'oxydoréduction susceptible d'avoir lieu est l'action du réducteur argent métallique sur l'oxydant ion fer(III) :

$$Fe^{3+} + Ag\ (s) = Fe^{2+} + Ag^+.$$

3. Le potentiel d'une électrode de platine s'exprime en fonction de chaque couple présent en solution :

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag(s)) + 0,06\log([Ag^+]) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

4. La deuxième égalité conduit à :

$$\log(K_T^\circ) = \log\left(\frac{[Fe^{2+}][Ag^+]}{[Fe^{3+}]}\right) = \frac{E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ(Ag^+/Ag(s))}{0,06}$$

ce qui donne *numériquement* :

$$K_T^\circ = 10^{-0,5} = 0,316.$$

5. Pour calculer les concentrations à l'équilibre, il faut exprimer l'avancement volumique x en fonction des conditions initiales (la concentration initiale c_0 en ions fer(III)) :

	Fe^{3+}	+	Ag(s)	=	Ag^+	+	Fe^{2+}
EI	c_0		excès				
EF	$c_0 - x$		excès		x		x

x est donc solution de l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{x^2}{(c_0 - x)}$$

ce qui donne *numériquement* :

$$x^2 + 10^{0,5}.x - 10^{-2,5} = 0$$

dont on prend la racine positive :

$$x_{eq} = \frac{1}{2}(\sqrt{10^{-1} + 4.10^{-2,5}} \; - \; 10^{-0,5}) = 9{,}7.10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Il est intéressant de constater sur l'exemple étudié qu'il ne faut pas tirer de conclusions définitives quant à la déduction hâtive de l'avancement d'une réaction à partir de la seule valeur numérique de la constante d'équilibre. Ici, la constante est peu élevée (inférieure à 1). Pourtant la réaction est notablement déplacée vers la droite (le taux de transformation de l'ion fer(III) est de 97 %). Ceci est dû à la stœchiométrie de la réaction qui ne fait pas intervenir le même nombre d'espèces appartenant à la même phase dans le membre de gauche et dans le membre de droite. C'est la dilution qui favorise la réaction dans le sens gauche vers droite.

9.4 Influence de la complexation

L'écriture de la loi de NERNST pour l'électrode de platine donne :

$$E_{Pt} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

où les concentrations en ions sont celles dans la solution (et non les concentrations initiales fixées par l'opérateur). Il faut donc tenir compte des réactions qui ont lieu, ici la complexation par les ions sulfate qui modifie la concentration des ions fer(III) et fer(II). Pour l'ion Fe^{2+}, le calcul de la concentration à l'équilibre après complexation conduit à :

	Fe^{2+}	+	SO_4^{2-}	=	$[Fe(SO_4)]$
EI	c_0		c'_0		
EF	$c_0 - x$		$c'_0 - x$		x

avec $c_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $c'_0 = 1{,}0$ mol·L^{-1}. L'ion sulfate étant en large excès, on suppose que sa concentration est inchangée par la réaction de complexation. La valeur de x se déduit de l'écriture de la constante de complexation :

$$\beta_{II} = \frac{x}{(c_0 - x).c'_0} \quad \text{soit :} \quad x = \frac{\beta_{II}.c_0.c'_0}{1 + \beta_{II}.c'_0}$$

ce qui donne *numériquement* :

$$x = \frac{10^{0,6}}{1 + 10^{2,6}} = 9{,}97.10^{-3} \text{ mol·L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [Fe^{2+}] = 2{,}5.10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Un calcul semblable pour les ions Fe^{3+} (avancement volumique x') conduit à :

$$x' = \frac{10^{2,1}}{1 + 10^{4,1}} = 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [Fe^{3+}] = 7{,}9.10^{-7} \text{ mol·L}^{-1}.$$

La loi de NERNST donne :

$$E_{Pt} = 0,77 + 0,06 \log\left(\frac{7,9.10^{-7}}{2,5.10^{-5}}\right) = 0,77 - 0,09 = 0{,}68 \text{ V}.$$

On ne sera donc pas étonné lors du dosage des ions fer(II) par un oxydant en présence d'acide sulfurique de trouver des potentiels de demi-équivalence qui sont inférieurs à ceux attendus si on ne tient pas compte de la complexation des ions métalliques par les ions sulfate.

9.5 Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium

1. La réaction de titrage s'écrit :

$$2\ MnO_4^- \quad + \quad 5\ C_2O_4^{2-} \quad + \quad 16\ H^+ \quad = \quad 2\ Mn^{2+} \quad + \quad 8\ H_2O \quad + \quad 10\ CO_2\ (g).$$

Le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution où se déroule la réaction d'oxydoréduction est unique et peut être exprimé à partir de chaque couple d'oxydoréduction présent.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(MnO_4^-/Mn2+) + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn2+]}\right) \\ &= E^\circ(CO_2/C_2O_4^{2-}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\left(\frac{p(CO_2)}{p^\circ}\right)^2 \frac{1}{[C_2O_4^{2-}]})\right) \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} 10\frac{E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^\circ(CO_2/C_2O_4^{2-})}{0,06} &= \log\left(\left(\frac{p(CO_2)}{p^\circ}\right)^{10} \frac{[Mn^{2+}]^2}{[MnO_4^-]^2[H^+]^{16}[C_2O_4^{2-}]^5}\right) \\ &= \log(K^\circ) = 333 \quad \text{soit :} \quad K^\circ = 10^{333}. \end{aligned}$$

Lorsque les coefficients stœchiométriques sont élevés (comme ici), les constantes d'équilibre peuvent être extrêmement élevées et dépasser les capacités d'une calculatrice. Ne pas se laisser impressionner et travailler sur les logarithmes décimaux.

2. À l'équivalence la solution se colore en rose (couleur des ions permanganate MnO_4^- en excès).

3. Le chlorure de manganèse ajouté joue le rôle de catalyseur (ce sont les ions Mn^{2+} qui catalysent la réaction d'oxydation par l'ion permanganate) et permet d'accélérer la réaction lors de l'ajout des premières gouttes de titrant (la réaction de titrage fournit des ions Mn^{2+} qui catalyseront la réaction).

4. À l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{c_0 v_{eq}}{2} = \frac{m_0}{5M} \qquad \text{et donc :} \qquad c_0 = \frac{2m_0}{5Mv_{eq}}.$$

Application numérique : $c_0 = 2{,}03.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

L'incertitude sur le volume équivalent est calculée par :

$$\Delta v_{eq} = \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2}$$

car la seule incertitude sur le volume initial est une incertitude sur la lecture de la graduation correspondant au zéro de la burette, tandis que l'incertitude sur le volume final correspond à l'ensemble des incertitudes présentées dans le cours. Ainsi $\Delta v_{eq} = 0{,}14$ mL (en admettant que la burette est graduée en 0,1 mL, conférant une erreur de lecture égale à 0,05 mL). Ainsi :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2} = 7{,}5.10^{-3}.$$

Nous annonçons donc $\Delta c_0 = 1{,}5.10^{-4}$ mol·L^{-1} majorée par 2.10^{-4} mol·L^{-1} (un seul chiffre significatif). Il vient :

$$c_0 = (2{,}03 \pm 0{,}02).10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

9.6 Titrage potentiométrique

1. La solution à titrer est agitée dans un bécher, une burette graduée délivre la solution titrante. Un voltmètre mesure la différence de potentiel entre deux électrodes :

- Électrode de mesure (platine) car elle doit être sensible au potentiel d'un couple oxydant-réducteur dont les formes oxydée et réduite sont en solution ;
- Électrode de référence (ECS).

Le pôle positif du voltmètre est relié à l'électrode de platine : le voltmètre mesure $u = E_{Pt} - E_{ECS}$. On repère l'équivalence par une brusque augmentation de la différence de potentiel mesurée.

2. La réaction s'écrit :

$$2\ Fe^{3+} \quad + \quad Sn^{2+} \quad = \quad 2\ Fe^{2+} \quad + \quad Sn^{4+}.$$

On calcule la constante d'équilibre K° à 298 K en écrivant que le potentiel à l'équilibre peut être exprimé en utilisant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ou bien le couple Sn^{4+}/Sn^{2+} :

$$E = E^\circ(Sn^{4+})/Sn^{2+}) + 0{,}03\log\left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

qui fournit :

$$\frac{E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+})}{0{,}03} = \log\left(\frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}\right) = \log(K^\circ).$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{21}$. La réaction est largement quantitative, ce qui est indispensable pour un titrage.

3. À l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$c_0 v_0 = \frac{c v_{eq}}{2}.$$

Application numérique : $c_0 = 5{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

4. Lorsque $v < v_{eq}$:

$$E = E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + 0{,}03 \log \left(\frac{\frac{1}{2} c v}{c_0 v_0 - \frac{1}{2} c v} \right) = E^\circ(\mathrm{Sn^{4+})/Sn^{2+}}) + 0{,}03 \log \left(\frac{v}{v_{eq} - v} \right).$$

Lorsque $v > v_{eq}$:

$$E = E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0{,}06 \log \left(\frac{v - v_{eq}}{v_{eq}} \right).$$

Pour $v = v_{eq}$ nous désignons avec un indice eq les grandeurs à l'équivalence :

$$\begin{aligned} E_{eq} &= E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + \frac{0{,}06}{2} \log \left(\frac{[\mathrm{Sn^{4+}}]_{eq}}{[\mathrm{Sn^{2+}}]_{eq}} \right) \\ E_{eq} &= E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0{,}06 \log \left(\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]_{eq}}{[\mathrm{Fe^{2+}}]_{eq}} \right). \end{aligned}$$

En multipliant par 2 la première ligne et en additionnant à la deuxième il vient :

$$3E_{eq} = 2E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0{,}06 \log \left(\frac{[\mathrm{Sn^{4+}}]_{eq}}{[\mathrm{Sn^{2+}}]_{eq}} \frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]_{eq}}{[\mathrm{Fe^{2+}}]_{eq}} \right).$$

Comme $[\mathrm{Fe^{2+}}]_{eq} = 2[\mathrm{Sn^{4+}}]_{eq}$ et que $[\mathrm{Sn^{2+}}]_{eq} = \varepsilon$ et $[\mathrm{Fe^{3+}}]_{eq} = 2\varepsilon$, il vient :

$$E_{eq} = \frac{1}{3}(2E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}})).$$

Application numérique : $E_{eq} = 0{,}35$ V.

9.7 Complexes cyanurés du cadmium

1. Soit V_0 le volume initial du contenu du bécher (2). La concentration initiale en ions cyanure dans le bécher (2) est liée au volume V_{CN^-} de solution versée par la relation :

$$[\mathrm{CN^-}]_0 = c_0 . \frac{V_{CN^-}}{V_{CN^-} + V_0}.$$

Comme la solution est beaucoup plus riche en ions cyanure qu'en ions cadmium, on pose l'hypothèse que la complexation ne modifie pas la concentration en ions cyanure non complexé et que le volume ajouté est négligeable devant le volume initial. Ainsi :

$$[\mathrm{CN^-}] \approx c_0 . \frac{V_{CN^-}}{V_{CN^-} + V_0} \approx c_0 . \frac{V_{CN^-}}{V_0}$$

D'autre part, dans le compartiment (1), la concentration en ions cadmium est constante et égale à c. Dans le compartiment (2), la concentration en ions cadmium est beaucoup plus faible à cause de la complexation par les ions cyanure. La différence de potentiel e entre les deux électrodes s'écrit :

$$e = E_1 - E_2$$

soit :

$$e = E^\circ(\mathrm{Cd}^{2+}/\mathrm{Cd}) + 0,03\log([\mathrm{Cd}^{2+}]_1) - (E^\circ(\mathrm{Cd}^{2+}/\mathrm{Cd}) + 0,03\log([\mathrm{Cd}^{2+}]_2)).$$

La connaissance du potentiel standard n'est pas nécessaire :

$$e = \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{[\mathrm{Cd}^{2+}]_1}{[\mathrm{Cd}^{2+}]_2}\right).$$

La concentration en ions cadmium dans le compartiment (2) s'exprime en fonction de la constante d'équilibre de formation du complexe :

$$K = \frac{[[\mathrm{Cd(CN)}_n]^{2-n}]}{[\mathrm{CN}^-]^n[\mathrm{Cd}^{2+}]_2}$$

où la concentration en ions cyanure est fixée par la quantité initialement introduite :

$$[\mathrm{Cd}^{2+}]_2 = \frac{[[\mathrm{Cd(CN)}_n]^{2-n}]}{[\mathrm{CN}^-]_0^n K}.$$

La réaction de complexation est supposée quantitative : tout le réactif en défaut (ici l'ion cadmium) est transformé en complexe et donc $[[\mathrm{Cd(CN)}_n]^{2-n}] = c$. Ainsi :

$$[\mathrm{Cd}^{2+}]_2 = \frac{c}{[\mathrm{CN}^-]_0^n.K}$$

En remplaçant dans la relation donnant la force électromotrice e :

$$e = \frac{0,059}{2}\log([\mathrm{CN}^-]_0^n.K) = \frac{0,059}{2}\log(K) + n\frac{0,059}{2}\log([\mathrm{CN}^-]_0).$$

soit, en tenant compte de la relation établie précédemment :

$$e = \frac{0,059}{2}\log(K) + n\frac{0,059}{2}\log\left(c_0.\frac{V_{\mathrm{CN}^-}}{V_0}\right).$$

2. Ainsi le tracé de e en fonction de $\log(V_{\mathrm{CN}^-})$ doit donner une droite de pente $\frac{0,059}{2}n$ et d'ordonnée à l'origine :

$$\frac{0,059}{2}\log(K) + n\frac{0,059}{2}\log\left(\frac{c_0}{V_0}\right).$$

3. Le tracé donne une droite de coefficient directeur 119,8 mV et une ordonnée à l'origine de 650,3 mV (coefficient de corrélation : 0,999994). On en déduit : $n = 4 \qquad \log(K) = 19,2$.

9.8 Pile à combustible (CCP)

1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{(p^\circ)^{3/2}}{p_{\mathrm{H}_2}.p_{\mathrm{O}_2}^{1/2}} = \frac{1}{p_{\mathrm{H}_2}.p_{\mathrm{O}_2}^{1/2}}$$

où les pressions sont exprimées en bar.
2. Les deux demi-équations d'oxydoréduction sont :

$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2\ (g)$$
$$\frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O\ (\ell).$$

3. Par définition, la réaction cathodique est la réaction de réduction et la réaction anodique est la réaction d'oxydation. La réaction qui a lieu étant la synthèse de l'eau, le dioxygène est réduit et le dihydrogène oxydé. Ainsi :

$$H_2\ (g) \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$$

est l'oxydation (réaction anodique) et :

$$\frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O\ (\ell)$$

est la réduction (réaction cathodique).
4. L'application de la formule de NERNST à chaque demi-équation d'oxydoréduction donne :

$$E_1 = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right)$$
$$E_2 = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2}\log\left(p_{O_2}^{1/2}[H^+]^2\right).$$

5. Soit une pile à combustible dont la force électromotrice est nulle : les deux électrodes ont même potentiel. Dans ce cas, le potentiel commun vérifie :

$$E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2}\log\left(p_{O_2}^{1/2}[H^+]^2\right)$$

ce qui fait apparaître l'expression de la constante d'équilibre :

$$\log(K^\circ) = \frac{E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H^+/H_2)}{0,03}$$

soit *numériquement* :

$$K^\circ = 10^{41}.$$

9.9 Étude d'une pile de concentration

1. L'application de la loi de NERNST à chaque électrode conduit à :

$$E_{Pt,A} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059\log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{0A}}{[Fe^{2+}]_{0A}}\right)$$

et la même relation pour le bécher B. Ceci conduit *numériquement* à :

$$E_{Pt,A} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059\log\left(\frac{0,20}{0,10}\right)$$

et :

$$E_{\text{Pt,B}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log\left(\frac{0,10}{0,20}\right)$$

et donc la différence de potentiel $E_A - E_B$ est positive et ne dépend pas du potentiel standard du couple d'oxydoréduction. La différence de potentiel n'est due qu'à des différences de concentration : cette pile est donc qualifiée de pile de concentration.

$$E_A - E_B = 2 \times 0,059 \log(2) = 36 \text{ mV}.$$

Le pôle positif de la pile est donc le platine plongeant dans le compartiment A. Les électrons circulent à l'extérieur de la pile du pôle moins vers le pôle plus : ils arrivent donc en A où ils assurent une réaction de réduction (ici les ions Fe^{3+} se transforment en ions Fe^{2+} dans le compartiment A, au voisinage de l'électrode de platine).

2. La réduction dans le compartiment A peut s'écrire :

$$\text{Fe}_A^{3+} \quad + \quad \text{e}^- \quad = \quad \text{Fe}_A^{2+}$$

et de façon symétrique, l'oxydation dans le compartiment B s'écrit :

$$\text{Fe}_B^{2+} \quad = \quad \text{Fe}_B^{3+} \quad + \quad \text{e}^-$$

et la réaction de pile s'écrit :

$$\text{Fe}_A^{3+} \quad + \quad \text{Fe}_B^{2+} \quad = \quad \text{Fe}_A^{2+} \quad + \quad \text{Fe}_B^{3+}.$$

3. Ainsi, lorsque la pile débite, la concentration en ions Fe^{2+} croît dans le compartiment A et la concentration en ions Fe^{3+} croît dans le compartiment B. Cette tendance à l'homogénéisation se traduit par une diminution de la force électromotrice de la pile lorsque celle-ci débite. Au terme de l'évolution la différence de potentiel entre les électrodes tend vers zéro.

4. Pour obtenir les concentrations finales dans chaque compartiment, il suffit de calculer l'avancement de la réaction de pile qui assure le même potentiel des électrodes A et B, c'est-à-dire le même rapport des concentrations oxydant/réducteur. Soit x l'avancement volumique de la réaction de pile :

	Fe_A^{3+}	+	Fe_B^{2+}	=	Fe_A^{2+}	+	Fe_B^{3+}
EI	$0,20$		$0,20$		$0,10$		$0,10$
EF	$0,20 - x$		$0,20 - x$		$0,10 + x$		$0,10 + x$

La condition d'égalité des potentiels des électrodes A et B impose :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} = \frac{0,20-x}{0,10+x} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B} = \frac{0,10+x}{0,20-x}$$

équation dont la résolution conduit à :

$$x = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et donc les concentrations des ions ferreux et ferrique sont :

$$[\text{Fe}^{3+}]_A = [\text{Fe}^{3+}]_B = [\text{Fe}^{2+}]_A = [\text{Fe}^{2+}]_B = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

5. La capacité de la pile est estimée par :

$$Q = \mathscr{F}\xi = \mathscr{F}xV.$$

Application numérique : $Q = 241$ C.

9.10 Dosage de l'étain

1. a. La pipette jaugée est l'instrument adapté pour prélever avec précision un volume de solution.
b. L'équivalence est le système où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Cela impose de connaître la réaction de titrage.
c. La réaction du diiode sur le cation stanneux s'écrit :

$$\text{réaction (1)} \qquad Sn^{2+} \quad + \quad I_2 \quad = \quad Sn^{4+} \quad + \quad 2\,I^- \qquad \text{constante } K_1$$

d. La réaction du diiode avec l'anion thiosulfate (réducteur) s'écrit :

$$\text{réaction (2)} \qquad 2\,S_2O_3^{2-} \quad + \quad I_2 \quad = \quad S_4O_6^{2-} \quad + \quad 2\,I^- \qquad \text{constante } K_2$$

e. Le diiode est l'oxydant du couple I_2/I^- dont le potentiel standard (0,62 V) est notablement supérieur aux potentiels standard des couples $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et Sn^{4+}/Sn^{2+}. Les réactions d'oxydoréduction entre l'oxydant diiode et les réducteurs ion stanneux et ion thiosulfate sont donc thermodynamiquement favorisées.
f. Le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution où se déroule la réaction d'oxydoréduction est unique et peut être exprimé à partir de chaque couple d'oxydoréduction présent :

$$E = E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) + 0,03\log\left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03\log\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right)$$

ce qui donne :

$$\log(K_1) = \frac{E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+})}{0,03} = 16,0 \quad \text{soit :} \quad K_1 = 10^{16}.$$

2. La quantité de matière de diiode initialement introduite, notée $n_0(I_2)$ s'exprime en fonction de c_0 et $v_0 = 5,0$ mL :

$$n_0(I_2) = c_0 v_0.$$

La quantité de diiode restant après réaction du diiode sur l'ion stanneux, notée $n(I_2)$, s'obtient à partir du volume équivalent du second dosage :

$$n(I_2) = \frac{1}{2}c_0' v_{eq}$$

La différence $n_0(I_2) - n(I_2)$ représente la quantité de diiode consommé par l'oxydation de l'ion stanneux. La stœchiométrie de la réaction d'oxydation montre que c'est aussi la quantité d'ions stanneux présente en solution. La concentration en ion stanneux est donc :

$$c = \frac{c_0 v_0 - \frac{1}{2}c_0' v_{eq}}{v} = \frac{5.10^{-3} \times 0,1 - 0,5 \times 0,9.10^{-3} \times 0,05}{10.10^{-3}}$$

où v est la prise d'essai ($v = 10,0$ mL). La valeur de concentration que l'on peut proposer est :

$$c = 4,78.10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

3. a. Pour diluer dix fois la solution titrante, on prélève 10,0 mL de la solution initiale à l'aide d'une pipette jaugée, on introduit la solution dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète à 100 mL avec de l'eau distillée.
b. Les résultats obtenus avec les mesures précédentes sont discutables à cause de la faible précision sur la détermination du volume : lorsque l'expérimentateur rapporte un volume de 0,9 mL c'est en fait un volume compris entre 0,85 mL et 0,95 mL ce qui conduit à une concentration comprise entre $4{,}76.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $4{,}79.10^{-2}$ mol·L^{-1}, soit effectivement $4{,}78.10^{-2}$ mol·L^{-1}.
c. La modification proposée par le professeur permet d'améliorer la précision de la détermination de la concentration en ion stanneux.
d. En reprenant le calcul, la concentration c en ion stanneux s'écrit :

$$c = \frac{(5.10^{-3} \times 0,1 - 0,5 \times 9,2.10^{-3}.0,005)}{10.10^{-3}} = 4{,}77.10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}.$$

9.11 Pile à combustible à méthanol direct

1. Le méthanol subit une oxydation en dioxyde de carbone :

$$\mathrm{CH_3OH}\ (\ell) \quad + \quad \mathrm{H_2O}\ (\ell,1) \quad = \quad \mathrm{CO_2}\ (\mathrm{g}) \quad + \quad 6\ \mathrm{H^+}\ (1) \quad + \quad 6\ \mathrm{e^-}$$

en notant sous la forme $H_2O(\ell,1)$ l'eau du compartiment (1) et $H^+(1)$ les protons solvatés du compartiment 1. L'expression du potentiel de NERNST E_1 correspondant s'écrit :

$$E_1 = E^\circ(\mathrm{CO_2/CH_3OH}) + \frac{e^\circ}{6}\log\left(\frac{[\mathrm{H^+}]^6 p(\mathrm{CO_2})}{p^\circ x(\mathrm{H_2O}) x(\mathrm{CH_3OH})}\right)$$

avec $x(i)$ fraction molaire de l'espèce i.
2. Le dioxygène subit une réaction de réduction :

$$\mathrm{O_2}\ (\mathrm{g}) \quad + \quad 4\ \mathrm{H^+}\ (2) \quad + \quad 4\ \mathrm{e^-} \quad = \quad 2\ \mathrm{H_2O}\ (\ell,2)$$

en notant sous la forme $H_2O(\ell,2)$ l'eau du compartiment (2) et $H^+(2)$ les protons solvatés du compartiment 2. L'expression du potentiel de NERNST E_2 correspondant s'écrit :

$$E_2 = E^\circ(\mathrm{O_2/H_2O}) + \frac{e^\circ}{4}\log\left(\frac{[\mathrm{H^+}]^4 p(\mathrm{O_2})}{p^\circ}\right).$$

3. Le courant circule dans le circuit, à l'extérieur de la pile, en partant de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1. Le pôle positif se situe dans la demi-pile 2 et le pôle négatif se situe dans la demi-pile 1. La force électromotrice s'exprime par :

$$\begin{aligned} u \quad = \quad & E_2 - E_1 = E^\circ(\mathrm{O_2/H_2O}) + \frac{e^\circ}{4}\log\left(\frac{[\mathrm{H^+}]^4 p(\mathrm{O_2})}{p^\circ}\right) \\ & - E^\circ(\mathrm{CO_2/CH_3OH}) - \frac{e^\circ}{6}\log\left(\frac{[\mathrm{H^+}]^6 p(\mathrm{CO_2})}{p^\circ x(\mathrm{H_2O}) x(\mathrm{CH_3OH})}\right). \end{aligned}$$

4. À la cathode a lieu une réduction (demi-pile 2) et à l'anode a lieu une oxydation (demi-pile1). La réaction de pile correspond à la somme des événements ayant lieu à l'anode et à la cathode (et ne faisant

pas figurer les électrons). Elle s'écrit :

$$\frac{3}{2}\,O_2\,(g) \quad + \quad CH_3OH\,(\ell) \quad + \quad H_2O\,(\ell,1) \quad + \quad 6\,H^+ \quad (2)$$
$$= \quad CO_2\,(g) \quad + \quad 3\,H_2O\,(\ell,2) \quad + \quad 6\,H^+ \quad (1).$$

Ce bilan montre que des ions H^+ doivent passer du compartiment (1) au compartiment (2) au cours du fonctionnement de la pile.

5. Les 10 mL de méthanol correspondent à la quantité de matière :

$$n(CH_3OH) = \frac{10 \times 0,80}{32} = 0{,}25 \text{ mol.}$$

La quantité d'électricité fournie (avec un rendement de 80 %) s'exprime par :

$$Q = 6 \times 0,25 \times \mathscr{F} \times 0,8.$$

Application numérique : $Q = 115\,800$ C.

6. En utilisant la relation :

$$i = \frac{Q}{\Delta t}$$

il vient $\Delta t = 11\,580$ s (3,2 h).

9.12 Étude de la pile fer/iode

1. a. Dans la solution A, le mélange de diiode et d'ions iodure se traduit par la formation du complexe I_3^-. La concentration initiale en diiode est notée c_0 et la concentration initiale en ions iodure est c'_0 :

$$c_0 = \frac{1,00.10^{-4}}{100.10^{-3}} = 1{,}00.10^{-3} \text{ mol·L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad c'_0 = \frac{6,00.10^{-2}}{100.10^{-3}} = 6{,}00.10^{-1} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Supposons que la réaction de complexation est quantitative, que la concentration en complexe est imposée par la concentration du réactif en défaut (ici le diiode) et que les ions iodure étant en large excès, les concentrations des ions sont inchangées par la complexation :

$$[I_3^-] = 1{,}00.10^{-3} \text{ mol·L}^{-1} \qquad [I^-] = 6{,}00.10^{-1} \text{ mol·L}^{-1}.$$

La concentration résiduelle en diiode est déterminée par l'emploi de la constante d'équilibre de formation de l'ion I_3^- :

$$[I_2] = \frac{[I_3^-]}{\beta_1 [I^-]} = 2{,}11.10^{-6} \text{ mol·L}^{-1}.$$

La très faible concentration résiduelle en diiode confirme la validité des hypothèses de calcul.

b. Les demi-équations d'oxydoréduction s'écrivent :

$$I_2 \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad 2\,I^-$$

$$I_3^- \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad 3\,I^-$$

L'application de la loi de NERNST à la première demi-équation conduit à :

$$E = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log\left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}\right).$$

L'application de la loi de NERNST à la deuxième demi-équation conduit à :

$$E^\circ(I_3^-/I^-) + 0,03\log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right).$$

Pour obtenir la relation entre les potentiels standard, il suffit d'égaler les deux expressions ci-dessus. En effet, le potentiel pris par l'électrode de platine plongeant dans la solution est unique. D'autre part, la concentration en complexe est remplacée par son expression issue de la constante d'équilibre de formation :

$$E^\circ(I_2/I^-) + 0,03\log(\frac{[I_2]}{[I^-]^2}) = E^\circ(I_3^-/I^-) + 0,03\log\left(\frac{\beta_1[I_2][I^-]}{[I^-]^3}\right)$$

ce qui donne après simplification :

$$E^\circ(I_2/I^-) = E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,059}{2}\log(\beta_1).$$

c. La différence de potentiel mesurée s'exprime en fonction du potentiel de l'électrode de platine donné par la loi de NERNST et du potentiel de l'électrode de référence : $u_A = E_{\text{Pt,A}} - E_{\text{ref}}$ et donc :

$$E_{\text{Pt,A}} = u_A + E_{\text{ref}} = E^\circ(I_2/I^-) - \frac{0,059}{2}\log(\beta_1) + \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right)$$

ce qui donne *numériquement* :

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0,211 + 0,245 + \frac{0,059}{2}\log(790) - \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{10^{-3}}{0,6^3}\right)$$

soit :

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0{,}610\text{ V} \qquad \text{et} \qquad E^\circ(I_3^-/I^-) = 0{,}525\text{ V}.$$

2. a. La demi-équation d'oxydoréduction qui met en œuvre le couple hexacyanoferrate(III)/ hexacyanoferrate(II) est :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \quad + \quad e^- \quad = \quad [Fe(CN)_6]^{4-}$$

La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E^\circ\left([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}\right) + 0,059\log\left(\frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}\right)$$

b. La différence de potentiel mesurée u_B s'exprime en fonction du potentiel de l'électrode de platine et de celui de l'électrode de référence :

$$u_B = E_{\text{Pt,B}} - E_{\text{ref}} = E^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + 0,059\log\left(\frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}\right) - E_{\text{ref}}.$$

soit :

$$E^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0,176 - 0,059\log\left(\frac{1,25}{0,625}\right) + 0,245 = 0{,}403\text{ V}.$$

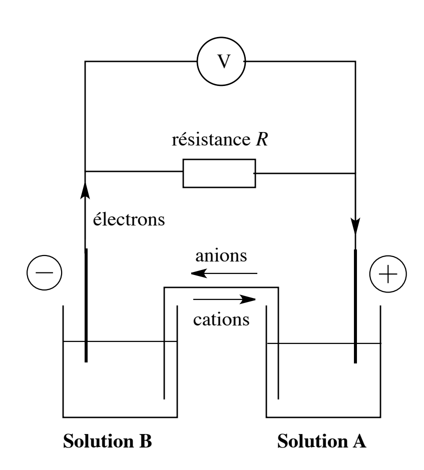
3. a. La différence de potentiel s'exprime en fonction des potentiels de chaque électrode de platine :

$$u_C = E_{\text{Pt,A}} - E_{\text{Pt,B}} = (E_{\text{Pt,A}} - E_{\text{ref}}) - (E_{\text{Pt,B}} - E_{\text{ref}})$$

$$u_C = 211 - 176 = 35 \text{ mV}.$$

ce qui donne un très bon accord (1 mV d'écart, attribuable au pont salin ou à la précision et incertitude des mesures).

b.



c. La borne positive est celle de plus haut potentiel, la borne négative est celle de plus bas potentiel. Les électrons circulent à l'extérieur de la pile de la borne moins vers la borne plus. Conventionnellement, le courant circule dans l'autre sens. Les électrons arrivant à la borne positive, sont transférés vers une espèce en solution et produisent une réaction de réduction : il y a donc réduction de l'ion I_3^- en ion iodure. à l'autre électrode, l'hexacyanoferrate(II) est oxydé en hexacyanoferrate(III).

d. D'après l'analyse précédente, la réaction de pile est donc :

$$I_3^- \quad + \quad 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad = \qquad 3\ I^- \quad + \quad 2\ [Fe(CN)_6]^{3-}.$$

e. Lorsque la force électromotrice de la pile est nulle, les deux électrodes sont au même potentiel et l'équilibre chimique est atteint (ce qui n'est pas le cas lorsqu'il existe une différence de potentiel). La loi de NERNST appliquée à chaque électrode de platine donne :

$$\begin{aligned} & E^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + 0,059 \log\left(\frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}\right) \\ = \quad & E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right) \end{aligned}$$

soit en utilisant l'expression de la constante d'équilibre K :

$$\log(K) = 2\frac{E^\circ(I_3^-/I^-) - E^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-})}{0,059} = 1,36.10^4.$$

4. a. Le potentiel pris par chaque électrode platine est unique : la différence de potentiel mesurée est donc nulle : $u_D = 0$.

b. Le potentiel commun aux deux électrodes, noté $E_{\text{Pt,D}}$, se déduit de la mesure de u_E. Le potentiel pris par l'électrode platine s'exprime par :

$$E_{\text{Pt,D}} = u_E + E_{\text{ref}}.$$

Application numérique : $E_{\text{Pt,D}} = 0{,}450$ V.
c. Le potentiel $E_{\text{Pt,D}}$ s'exprime par :

$$E_{\text{Pt,D}} = E^\circ([\text{Fe(CN)}_6]^{3-}/[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}) + 0,059\log\left(\frac{[[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}]}{[[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}]}\right)$$

ce qui donne *numériquement* :

$$\frac{[[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}]}{[[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}]} = 10^{\left(\frac{0,450-0,403}{0,059}\right)} = 6,26.$$

Il faut calculer la concentration globale en fer dans la solution obtenue après mélange. La solution de 250 mL contient $(0,625+1,25).10^{-3}$ mol de fer (quel que soit le nombre d'oxydation). Le volume final de la solution est de 350 mL. La concentration totale en fer est donc :

$$[[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}] + [[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}] = (0,625+1,25)\frac{1}{350} = 5{,}36.10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La connaissance de la somme et du rapport des deux concentrations permet d'accéder aux concentrations en hexacyanoferrate(II) et en hexacyanoferrate(III) :

$$6,26[[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}] + [[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}] = 5,36.10^{-3}$$

soit :

$$[[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}] = 7{,}38.10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et :

$$[[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}] = 4{,}62.10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

9.13 Titrage des ions cuivrique en solution

1. Une première analyse sommaire consiste à comparer les potentiels standard d'oxydoréduction des couples mis en jeu : l'oxydant du couple I_2/I^- est plus fort que l'oxydant du couple Cu^{2+}/Cu ou dit autrement, le réducteur iodure est stable en présence de l'oxydant ion cuivrique. La simple connaissance des potentiels standard des couples ne permet pas de prévoir une réaction des ions iodure avec les ions cuivrique.
2. La demi-équation d'oxydoréduction du couple $Cu^{2+}/CuI(s)$ s'écrit :

$$\text{Cu}^{2+} \quad + \quad \text{I}^- \quad + \quad \text{e}^- \quad = \quad \text{CuI (s)}.$$

3. Si une électrode de platine plonge dans une solution contenant un mélange d'ions iodure et d'ions cuivrique, le potentiel pris par cette électrode est unique et s'exprime en appliquant la loi de NERNST à chaque couple d'oxydoréduction :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06\log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right)$$

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}) + 0,06\log([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]).$$

Dans la première expression, on remplace la concentration en ion cuivreux par l'expression tirée de l'expression du produit de solubilité et on égale les deux écritures du potentiel E :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06\log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_s}\right) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}) + 0,06\log([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-])$$

soit, après simplification :

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06pK_s = E^\circ(Cu^{2+}/CuI(s))$$

ce qui donne *numériquement* :

$$E^\circ(Cu^{2+}/CuI(s)) = 0{,}89\ V$$

qui est bien la valeur indiquée par l'énoncé.
4. La réaction qui a lieu lors du mélange d'ions cuivrique et d'ions iodure est :

$$Cu^{2+} \quad + \quad I^- \quad = \quad CuI\ (s) \quad + \quad \frac{1}{2}\ I_2.$$

Il y a donc formation d'un précipité de CuI (s) et de diiode.
5. L'unicité du potentiel d'oxydoréduction permet d'écrire :

$$E^\circ(Cu^{2+}/CuI(s)) + 0,06\log([Cu^{2+}][I^-]) = E^\circ(I_2/I^-) + 0,06\log\left(\frac{[I_2]^{1/2}}{[I^-]}\right)$$

La constante de la réaction de titrage est donc :

$$K = \frac{[I_2]^{1/2}}{[I^-][Cu^{2+}]} \quad \text{et} \quad \log K = \frac{E^\circ(Cu^{2+}/CuI(s)) - E^\circ(I_2/I^-)}{0,06} = 4,5.$$

La réaction est *a priori* une réaction quantitative.
6. La réaction entre le diiode formé et le thiosulfate s'écrit :

$$2\ S_2O_3^{2-} \quad + \quad I_2 \quad = \quad 2\ I^- \quad + \quad S_4O_6^{2-}.$$

Soit K' la constante de cette réaction de titrage. Une étude comparable à celle effectuée à la question **5.** conduit à :

$$\log K' = \frac{E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})}{0,03} = 18.$$

Une valeur aussi élevée rend la réaction totale dans la plupart des situations.
7. a. La quantité de matière de diiode formé est égale à :

$$\frac{1}{2} \times 18,0.10^{-3} \times 1,00.10^{-1} = 9{,}00.10^{-4}\ \text{mol}.$$

Or la quantité de diiode formé correspond à la moitié de la quantité d'ions cuivrique initialement présents dans le volume initial. La concentration en ions cuivrique dans la solution initiale est donc :

$$[Cu^{2+}] = \frac{18,0.10^{-4}}{20,0.10^{-3}} = 9{,}00.10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

b. La quantité initiale d'ions iodure $n_0(I^-)$ est égale à :

$$n_0(I^-) = 50,0.10^{-3} \times 2,00.10^{-1} = 1{,}00.10^{-2}\ \text{mol}.$$

Pour réagir avec les ions cuivrique initialement présents, il faut $18{,}0.10^{-4}$ mol. Les ions iodure sont donc en très large excès.

9.14 Le mercure et ses ions en solution aqueuse

1.a. La demi-équation associée au couple ion mercurique/ion mercureux est :

$$2\ Hg^{2+} \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Hg_2^{2+}.$$

b. La prévision des réactions d'oxydoréduction (à pH égal à 0) utilise la comparaison des potentiels standard d'oxydoréduction : un oxydant est d'autant plus fort que son potentiel standard est élevé. Comme le potentiel standard du couple O_2/H_2O est notablement supérieur à celui du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}, l'oxydation du réducteur de ce second couple par l'oxydant du premier est thermodynamiquement possible. La demi-équation d'oxydoréduction du couple $O_2(g)/H_2O$ s'écrit :

$$O_2\ (g) \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 4\ e^- \quad = \quad 2\ H_2O.$$

En combinant les deux demi-équations d'oxydoréduction, nous obtenons la réaction chimique d'oxydation des ions mercureux par le dioxygène dissous :

$$Hg_2^{2+} \quad + \quad \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \quad + \quad 2\ H^+ \quad = \quad 2\ Hg^{2+} \quad + \quad H_2O$$

c. Le mercure métallique peut réagir favorablement avec les ions mercurique par une réaction de médiamutation :

$$Hg^{2+} \quad + \quad Hg \quad = \quad Hg_2^{2+} \quad \text{de constante d'équilibre : } K = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}.$$

Le calcul de la constante d'équilibre confirme le caractère favorable de la réaction. En utilisant l'unicité du potentiel pris par une électrode de platine plongeant dans la solution :

$$E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) + 0{,}03 \log\left(\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}\right) = E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) + 0{,}03 \log([Hg_2^{2+}])$$

ce qui donne :

$$\log(K) = \frac{E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) - E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg)}{0{,}06} = 1{,}83.$$

d. Une solution de concentration initiale $1{,}00.10^{-1}$ mol·L^{-1} ($= c_0$) en ions mercureux est exposée au dioxygène de l'air ; on constate que la solution contient alors $2{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1} d'ions mercurique. écrivons la réaction avec les conditions initiales et l'avancement volumique x :

Hg_2^{2+}	+	$\frac{1}{2}O_2$ (g)	+	$2\,H^+$	=	$2\ Hg^{2+}$	+	H_2O
c_0								
$c_0 - x$						$2x$		

La concentration en dioxygène est fixée par la pression partielle en dioxygène régnant au-dessus de la solution, la concentration en ions oxonium est fixée par le choix de la solution tampon qui fixe le pH et l'eau est le solvant. Nous avons :

$$2x = 2{,}00.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1} \qquad \text{et donc : } [Hg_2^{2+}] = 1{,}00.10^{-1} - 1{,}00.10^{-2} = 9{,}00.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

e. Les deux valeurs obtenues à la question précédente servent de point de départ pour la réaction de médiamutation en présence de mercure :

Hg^{2+}	+	Hg	=	Hg_2^{2+}
$2,00.10^{-2}$				$9,00.10^{-2}$
$2,00.10^{-2} - x'$				$9,00.10^{-2} + x'$

Pour calculer la valeur de l'avancement volumique à l'équilibre, on utilise l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = \frac{9,00.10^{-2} + x'}{2,00.10^{-2} - x'}$$

ce qui donne pour l'avancement volumique x' :

$$x' = \frac{(2,00.10^{-2}K - 9,00.10^{-2})}{1+K} = 1{,}84.10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

et donc pour les concentrations des ions :

$$[Hg_2^{2+}] = 1{,}08.10^{-1}\ \text{mol·L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Hg^{2+}] = 1{,}60.10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}.$$

La concentration des ions mercurique a été divisée par 10 : 90 % des ions mercurique ont ainsi été éliminés.

2.a. La loi de NERNST donne le potentiel de chaque électrode métallique :

$$E_{(1)} = E^\circ(Hg^{2+}/Hg) + 0,03\log([Hg^{2+}])$$

$$E_{(2)} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03\log([Zn^{2+}]).$$

Dans chaque cas, on exprime la concentration en ion métallique en utilisant le produit de solubilité de l'hydroxyde métallique correspondant qui est présent dans le milieu réactionnel :

$$[Hg^{2+}] = \frac{K_{s1}}{[HO^-]^2} = \frac{K_{s1}}{K_e^2}h^2 \quad \text{et} \quad [Zn^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[HO^-]^2} = \frac{K_{s2}}{K_e^2}h^2.$$

soit en reportant dans les écritures de la loi de NERNST :

$$E_{(1)} = E^\circ(Hg^{2+}/Hg) + 0,03\log\left(\frac{K_{s1}}{K_e^2}\right) - 0,06\text{pH}$$

$$E_{(2)} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03\log\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2}\right) - 0,06\text{pH}.$$

Application numérique :

$$E_{(1)} = 0,85 + 0,03\log\left(\frac{2,36.10^{-26}}{10^{-28}}\right) - 0,06\text{pH} = 0,92 - 0,06\text{pH /V}.$$

$$E_{(2)} = -0,76 + 0,03\log\left(\frac{7,08.10^{-18}}{10^{-28}}\right) - 0,06\text{pH} = -0,43 - 0,06\text{pH /V}.$$

Quel que soit le pH, le potentiel de l'électrode de mercure est supérieur à celui de l'électrode de zinc : en conséquence, le pôle positif est l'électrode de mercure et le pôle négatif est celui de l'électrode de zinc.

b. Soit e la force électromotrice de la pile :

$$e = E_{(1)} - E_{(2)} = 0,92 + 0,43 = 1{,}35\ \text{V}.$$

La force électromotrice est indépendante de la concentration en ions hydroxyde car la contribution du terme de pH au potentiel est identique pour les deux électrodes.
c. Les électrons circulent de la borne moins vers la borne plus et produisent donc une réduction à cette électrode (c'est donc la cathode). Les réactions observées sont :

$$\text{En (1) :} \quad Hg(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Hg\ (\ell) \quad + \quad 2\ OH^-$$

$$\text{En (2) :} \quad Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad Zn\ (s) \quad + \quad 2\ OH^-$$

Soit pour l'équation-bilan, et dans le sens de la gauche vers la droite :

$$Hg(OH)_2\ (s) \quad + \quad Zn\ (s) \quad = \quad Hg\ (\ell) \quad + \quad Zn(OH)_2\ (s)$$

d. L'autonomie s'exprime en charge (produit d'une intensité par un temps) : une intensité de 2 ampères pendant une heure de fonctionnement correspond au transfert de $Q = 2 \times 3600 = 7200$ C. Or pour une mole d'hydroxyde mercurique réagissant, il y a deux moles d'électrons transférés. Ainsi, pour transférer cette charge, il faut transformer $n(Hg(OH)_2)$ mole d'hydroxyde mercurique, soit une masse $m(Hg(OH)_2)$ définie par :

$$n(Hg(OH)_2) = \frac{Q}{2\mathscr{F}} = \frac{m(Hg(OH)_2)}{M(Hg(OH)_2)}$$

soit :

$$m(Hg(OH)_2) = \frac{QM(Hg(OH)_2)}{2\mathscr{F}}$$

numériquement :

$$m(Hg(OH)_2) = \frac{7200 \times 234,6}{2 \times 96500} = 8{,}75\ \text{g}.$$

9.15 Titrage des ions fer(II) et cobalt(II)

1. a. On souhaite éviter la précipitation des hydroxydes solides ($Fe(OH)_2$(s), $Fe(OH)_3$(s), $Co(OH)_2$(s) ou $Co(OH)_3$(s)).
b. La réaction de plus forte constante d'équilibre correspond à l'oxydation des ions fer(II) par la solution d'ions cérium(IV). La réaction s'écrit :

$$Ce^{4+} \quad + \quad Fe^{2+} \quad = \quad Ce^{3+} \quad + \quad Fe^{3+}.$$

c. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$(n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{Fe^{2+}})_0$$

ou encore $10^{-2}v_e = c_0V_0$ avec v_e volume équivalent ($v_e = 11{,}5$ mL). *Application numérique* : $c_0 = 5{,}75.10^{-3}$ mol·L^{-1}.
d. On montre (cf cours) qu'à la demi-équivalence : $E_{Pt} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$, et qu'à la double équivalence : $E_{Pt} = E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+})$. On lit alors sur la courbe : $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,48 + 0,25 = 0{,}73$ V et $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,16 + 0,25 = 1{,}41$ V.
e. L'écart est imputable aux propriétés complexantes de l'ion sulfate (on introduit de l'acide sulfurique, et l'ion sulfate peut former des complexes avec les cations présents).
2.a. Un ligand bidentate possède deux sites de fixation au centre métallique du complexe.
b. On repère deux équivalences. La quantité de ligand étant importante, on suppose que la solution contient les complexes $[Fe(oph)_3]^{2+}$ et $[Co(oph)_3]^{2+}$. La concentration initiale en $[Fe(oph)_3]^{2+}$ est de

$c_0 = 5{,}75.10^{-3}$ mol·L^{-1}. Il faudra verser 11,5 mL de titrant pour réaliser le titrage. Il s'agit donc de la deuxième réaction de titrage. Les titrages réalisés sont, dans l'ordre :

$$Ce^{4+} + [Co(oph)_3]^{2+} = Ce^{3+} + [Co(oph)_3]^{3+}$$
$$Ce^{4+} + [Fe(oph)_3]^{2+} = Ce^{3+} + [Fe(oph)_3]^{3+}$$

c. À la première équivalence :

$$(n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté}} = (n_{Co^{2+}})_0$$

ou encore $10^{-2}v_{e1} = c_1V_0$ avec v_{e1} volume équivalent ($v_{e1} = 6{,}5$ mL). *Application numérique* : $c_0 = 3{,}25.10^{-3}$ mol·L^{-1}.

d. La quantité de matière en ligand ajouté est $n = 1{,}00.10^{-3}$ mol. La quantité de matière en ions fer(II) et cobalt(II) vaut respectivement $1{,}15.10^{-4}$ mol et $6{,}50.10^{-5}$ mol. Le ligand est effectivement en net excès.

e. À la première demi-équivalence : $E_{Pt} = E^\circ(\text{Co(III)/Co(II)})$ dans les conditions de l'expérience. Ainsi :

$$E_{Pt} = E^\circ([Co(oph)_3]^{3+}/[Co(oph)_3]^{2+}) = 0{,}40 + 0{,}25 = 0{,}65 \text{ V}.$$

à la deuxième demi-équivalence : $E_{Pt} = E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)})$ dans les conditions de l'expérience. Ainsi :

$$E_{Pt} = E^\circ([Fe(oph)_3]^{3+}/[Fe(oph)_3]^{2+}) = 0{,}88 + 0{,}25 = 1{,}13 \text{ V}.$$

f. On écrit l'égalité du potentiel du couple Co(III)/Co(II) exprimé à partir des cations Co^{3+}/Co^{2+} et des complexes $[Co(oph)_3]^{3+}/[Co(oph)_3]^{2+}$:

$$E^\circ([Co(oph)_3]^{3+}/[Co(oph)_3]^{2+}) + 0{,}06\log\left(\frac{[[Co(oph)_3]^{3+}]}{[[Co(oph)_3]^{2+}]}\right)$$
$$= E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) + 0{,}06\log\left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}\right)$$

$$E^\circ([Co(oph)_3]^{3+}/[Co(oph)_3]^{2+}) + 0{,}06\log\left(\frac{\beta_3'[Co^{3+}][oph]^3}{\beta_2'[Co^{2+}][oph]^3}\right)$$
$$= E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) + 0{,}06\log\left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}\right)$$

qui conduit à :

$$E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) - E^\circ([Co(oph)_3]^{3+}/[Co(oph)_3]^{2+}) = 0{,}06\log\left(\frac{\beta_3'}{\beta_2'}\right).$$

Application numérique : $\dfrac{\beta_3'}{\beta_2'} = 6{,}8.10^{19}$. De la même façon :

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ([Fe(oph)_3]^{3+}/[Feo(oph)_3]^{2+}) = 0{,}06\log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right).$$

Application numérique : $\dfrac{\beta_3}{\beta_2} = 1{,}0.10^{-6}$.

Diagrammes potentiel-pH

10

Nous avons étudié les réactions chimiques engageant un **échange de proton** H^+ (équilibres acido-basiques) et les réactions chimiques engageant un **échange électronique** (équilibres d'oxydoréduction). Lors de ces études, nous avons montré que l'utilisation de diagrammes à une dimension (sur un axe soit de pH ou pK_A, soit de potentiel E ou de potentiel standard E°) construits à partir de grandeurs thermodynamiques, permet de visualiser rapidement l'ensemble des propriétés, en particulier le caractère quantitatif ou au contraire très limité de certaines réactions chimiques.

L'étude de systèmes chimiques engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur est facilitée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit alors de **diagrammes potentiel-pH** (diagrammes $E-$pH) ou diagrammes de POURBAIX. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces, en fonction du pH et du potentiel correspondant à la solution étudiée. Le tracé de diagrammes $E-$pH sera présenté, dans le cas particulier de l'eau puis dans le cas de systèmes chimiques engageant le fer, le zinc et le cuivre. Nous insisterons sur **l'utilisation** des diagrammes tracés.

1 Tracé du diagramme *E*-pH de l'eau

Un diagramme potentiel-pH représente **l'évolution du potentiel d'oxydoréduction d'un couple donné en fonction du pH** pour une température donnée (298 K la plupart du temps). Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH à chaque fois qu'il y a à la fois échange de protons et d'électrons, et donc que les ions H^+ apparaissent dans la demi-équation d'oxydoréduction correspondante.

Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux (couples oxydant-réducteur ou couples acido-basiques), **pour des valeurs conventionnelles des activités** de ces espèces, en ne conservant que celles relatives aux espèces majoritaires. Un diagramme potentiel-pH laisse apparaître des **frontières** entre espèces de même nombre d'oxydation (éventuellement), et des **frontières** entre espèces de nombre d'oxydation différent.

Nous étudions dans le cas du diagramme potentiel-pH de l'eau l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, ces frontières correspondent au **potentiel d'équilibre** E correspondant à chaque couple oxydant-réducteur engageant la molécule d'eau. Les couples concernés sont les couples $O_2(g)/H_2O$ et $H_2O/H_2(g)$.

1.1 Convention de tracé

Considérons un couple oxydant-réducteur quelconque Ox/Red échangeant à la fois protons et électrons, selon la demi-équation :

$$\alpha\, Ox \quad + \quad p\, H^+ \quad + \quad n\, e^- \quad = \quad \beta\, Red \quad + \quad q\, H_2O.$$

La formule de NERNST permet d'écrire le **potentiel d'équilibre** E sous la forme :

$$E = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}[H^+]^p}{a_{Red}^{\beta}}\right) \text{ / V}$$

en omettant l'écriture de c°. Ainsi :

$$E = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right) - p\frac{0,06}{n}\text{pH / V.}$$

Si on souhaite tracer l'évolution du potentiel E avec le pH, il faut fixer la valeur du terme :

$$\frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right).$$

Plusieurs **conventions arbitraires** permettent de clarifier ce choix et de tracer l'évolution du potentiel E d'un couple donné en fonction du pH. Il est nécessaire de fixer la concentrations des espèces en solution (espèces dissoutes) ainsi que la pression d'éventuelles espèces gazeuses.

- la concentration de **chaque espèce dissoute** est prise égale à une valeur fixée c_{tra}.
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à p_{tra} (souvent égale à 1 bar).

La donnée de la concentration c_{tra} et de la pression p_{tra} constitue la **convention de tracé** ou encore **convention de travail**. Les activités en solution sont assimilées aux concentrations molaires. Ainsi, lorsque les deux espèces du couple sont présentes en solution (espèces dissoutes), chacune des concentrations est prise égale à c_{tra}. La droite correspondante du diagramme sépare alors les **domaines de prédominance** des deux espèces (les espèces sont dissoutes).

Lorsqu'une seule des espèces est dissoute tandis que l'autre est un solide (équilibre électrochimique hétérogène), la valeur de la concentration en espèce dissoute est fixée par le convention de tracé. La droite correspondante du diagramme délimite alors le **domaine d'existence du solide** pour la concentration en espèce dissoute donnée (il existe une espèce dissoute et une espèce solide).

Lorsque l'équilibre électrochimique engage une phase gazeuse et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute et la pression partielle de l'espèce gazeuse sont fixées par la convention de tracé. La droite correspondante du diagramme sépare le domaine pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est supérieure à la valeur choisie conventionnellement pour la pression p_{tra} de celui pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est inférieure à la valeur choisie.

1.2 Diagramme $E-$pH de l'eau, tracé du diagramme

Évolutions du potentiel

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur : O_2(g)/H_2O (de potentiel standard $E^\circ_{O_2(g)/H_2O} = 1{,}23$ V à 298 K) et H_2O/H_2(g) (de potentiel standard $E^\circ_{H_2O/H_2(g)} = 0{,}00$ V par convention). Le diagramme fait donc intervenir **deux frontières**. Nous convenons pour les espèces gazeuses d'une convention de tracé $p_{tra} = 1$ bar, qui correspond à la situation expérimentale rencontrée quand on fait barboter le gaz sous la pression extérieur égale à 1 bar.


Chaque évolution du potentiel est tracée en utilisant la démarche suivante :

- annonce du couple oxydant/réducteur étudié ;
- écriture de la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple étudié ;
- écriture de l'équation de NERNST pour le couple étudié ;
- application des principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de NERNST.

Étudions le couple O_2(g)/H_2O : la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :

$$4\,H^+ \quad + \quad O_2\,(g) \quad + \quad 4\,e^- \qquad = \qquad 2\,H_2O.$$

Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^\circ_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06}{4}\log([H^+]^4 p_{O_2}) = 1,23 - 0,06\text{pH / V.}$$

Il s'agit **d'une droite de coefficient directeur égal à** $-0{,}06$ V.

Étudions le couple H_2O/H_2(g) : la demi-équation du couple oxydant-réducteur s'écrit :

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad H_2\,(g)$$

Le potentiel d'équilibre relatif à ce couple s'écrit moyennant les conventions admises sous la forme :

$$E = E^\circ_{H_2O/H_2(g)} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) = 0,00 - 0,06\text{pH / V.}$$

Il s'agit une nouvelle fois **d'une droite de coefficient directeur égal à** $-0{,}06$ V.

Le diagramme est représenté sur la figure 10.1. L'assignation des domaines qui apparaissent dans le diagramme est réalisée au paragraphe suivant.

Interprétation du diagramme

Soit A le point de coordonnées (pH_A, E_A) représentatif de l'état d'un système étudié. Ce point A est positionné sur le diagramme potentiel-pH précédent. Nous envisageons une première situation : le point A se situe **au dessus de la droite supérieure**. Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A, la pression en dioxygène p_{O_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1$ bar : $p_{O_2} > p_{\text{tra}}$, il y a formation de dioxygène gazeux selon la réaction d'oxydation de l'eau :

$$2\,H_2O \quad = \quad O_2\,(g) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^-$$

(les électrons sont évidemment captés par un oxydant). Nous envisageons une deuxième situation : le point A se situe **au-dessous de la droite inférieure**.

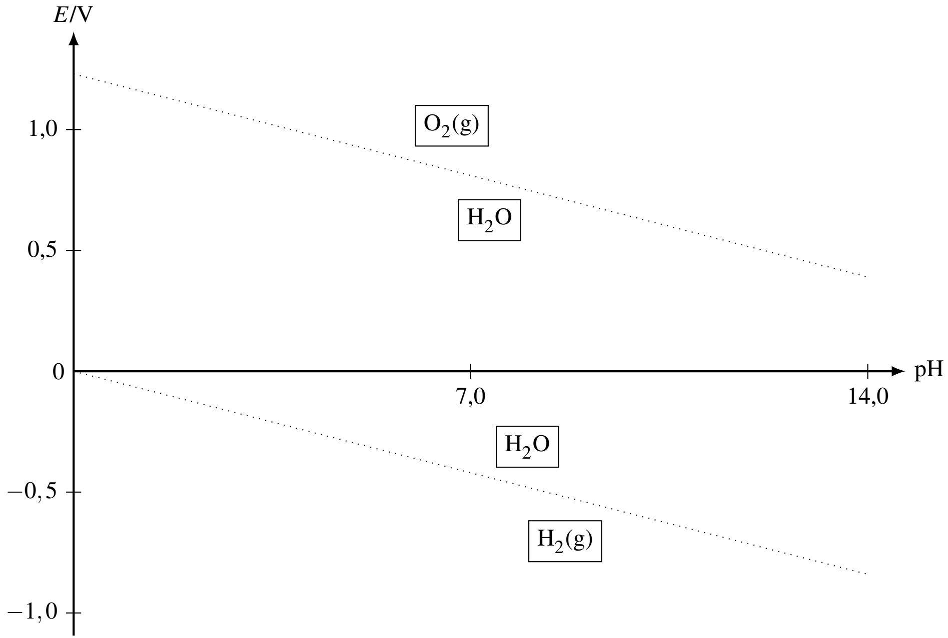


FIGURE 10.1 – Diagramme E-pH de l'eau

Ceci signifie que pour le pH égal à pH_A, la pression en dihydrogène p_{H_2} tend à dépasser la pression de tracé $p_{\text{tra}} = 1$ bar : $p_{H_2} > p_{\text{tra}}$, il y a formation de dihydrogène gazeux selon la réaction de réduction de l'eau :

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad H_2\,(g)$$

(les électrons sont fournis par un réducteur). Entre les deux domaines, l'eau n'est ni réduite ni oxydée, elle est stable : on parle de **domaine de stabilité de l'eau**. Le domaine supérieur est le **domaine de formation du dioxygène** $O_2(g)$ tandis que le domaine inférieur est le **domaine de formation du dihydrogène** $H_2(g)$.


On remarquera utilement que pour un pH fixé, plus le potentiel E s'élève plus les espèces oxydées sont rencontrées. Cette observation peut se révèler utile dans certains exercices proposant d'attribuer des domaines de stabilité.

Exercice résolu

Droite frontière d'un diagramme potentiel-pH

Considérons le cas du couple MnO_4^-/Mn^{2+}, indiquer l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ du diagramme $E-$pH en acceptant la convention qui fixe chaque concentration en espèce dissoute égale à c_{tra}.

Réponse :

Écrivons la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple oxydant-réducteur MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$MnO_4^- \quad + \quad 8\,H^+ \quad + \quad 5\,e^- \quad = \quad Mn^{2+} \quad + \quad 4\,H_2O.$$

Le potentiel d'équilibre est fourni par la loi de NERNST selon :

$$E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right) \text{ / V}$$

$$E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,06}{5}8\text{pH} + \frac{0,06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\right) \text{ / V.}$$

En utilisant la convention fixée par l'énoncé, il vient l'équation de droite cherchée :

$$E = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - 0,096\text{pH / V.}$$

Ce résultat montre que lorsque le pH augmente, le potentiel d'oxydoréduction diminue : l'ion MnO_4^- se révèle **de moins en moins oxydant**.

2 Diagramme *E*-pH du fer

Considérons l'élément fer sous les formes suivantes :

$$Fe(s),\ Fe^{2+}, Fe^{3+},\ Fe(OH)_2(s) \text{ et } Fe(OH)_3(s).$$

Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances.

2.1 Conventions, diagramme de situation

La convention de tracé choisie pour le tracé du diagramme est $c_{\text{tra}} = 10^{-2}$ mol·L^{-1} (concentration en espèce dissoute). Les pK_s des précipités $Fe(OH)_2$(s) et $Fe(OH)_3$(s) sont respecti-

vement égaux à 15,1 et 37,0 à 298 K. Les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V et $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ V. La première étape consiste à dresser un diagramme simplifié que nous qualifierons ici de **diagramme de situation** et qui figure **le positionnement relatif** des domaines de stabilité des différentes espèces (domaine **de prédominance** pour une espèce dissoute ou domaine **d'existence** pour une phase solide). Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Le diagramme de situation signale l'existence de frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent, et de frontières entre espèces de même nombre d'oxydation.



Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le fer doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Ce constat permet de pré-positionner les domaines de stabilité des espèces de nombre d'oxydation différent. Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

Frontières verticales

Les **frontières verticales** correspondent aux frontières entre espèces au même nombre d'oxydation. Cette situation est rencontrée lorsqu'une espèce est susceptible de subir des **réactions acido-basiques** ou bien des **réactions de précipitation/complexation** par modification du pH (formation d'hydroxydes solides par exemple).

- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble AH et une forme soluble AH$^-$, la frontière verticale signale l'égalité des concentrations entre les espèces AH et AH$^-$: la frontière est rencontrée en pH = p$K_A(A\text{H}/A^-)$.
- Dans le cas de la frontière entre une forme soluble et une forme solide, la frontière signale le pH d'apparition ou de disparition de la forme solide (pour une concentration en forme dissoute égale à la concentration de tracée c_{tra} retenue).

Pour identifier le positionnement en pH des frontières verticales dans le cas du diagramme potentiel-pH du fer, déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici +II ou +III) la gamme de pH dans laquelle existent les précipités d'hydroxydes de fer. Étudions tout d'abord le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +II. Pour ce faire, considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Fe(OH)_2$(s) apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-15,1} = 10^{-2}\left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique :

$$\text{pH} = 7{,}45.$$

Ainsi, au dessus de pH = 7,45 le précipité $Fe(OH)_2$(s) est présent. Au dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Fe^{2+}. Le **domaine d'existence** de $Fe(OH)_2$(s) est rencontré pour pH supérieur à 7,45.

De la même façon nous pouvons étudier le cas du fer au nombre d'oxydation égal à +III : considérons une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé

par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Fe(OH)_3(s)$ apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-38} = 10^{-2}\left(\frac{K_e}{h}\right)^3$$

qui implique :

$$\text{pH} = 2,33.$$

Ainsi au dessus de pH $= 2,33$ le précipité $Fe(OH)_3(s)$ est présent. Au dessous de ce pH la seule forme du fer de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Fe^{3+}. Le **domaine d'existence** de $Fe(OH)_3(s)$ est rencontré pour pH supérieur à $2,33$.

Allure du diagramme de situation, frontières

Le diagramme figurant le **positionnement relatif** des espèces en potentiel et en pH est présenté à la figure 10.2. Il signale l'existence de **frontières verticales**, et préfigure la position relative des domaines de stabilité d'espèces de nombre d'oxydation différent.

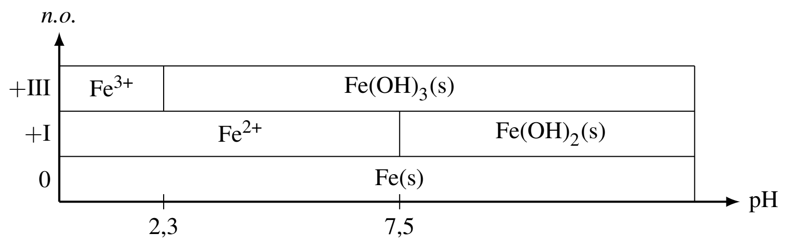


FIGURE 10.2 – Diagramme de situation (cas du fer)

Le diagramme de situation indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH pour la détermination de **frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent**.

- Pour pH $< 2,33$ les couples oxydant-réducteur sont : Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe^{2+}/Fe(s)$.
- Pour $2,33 <$ pH $< 7,45$ il faut considérer les couples : $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$ et $Fe^{2+}/Fe(s)$.
- Pour pH $> 7,45$ les couples sont : $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$.



Nous pouvons identifier à l'aide du diagramme de situation les substances susceptibles de présenter une frontière commune sur le diagramme $E-$pH. Ainsi nous identifions clairement qu'il est raisonnable de rechercher l'équation de la frontière séparant les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} mais qu'il peut sembler *a priori* absurde d'envisager une frontière entre les domaines d'existence de Fe(s) et de $Fe(OH)_3(s)$. Le diagramme de situation **préfigure** l'allure définitive du diagramme E-pH.



Le diagramme de situation ne fait pas clairement apparaître des situations plus compliquées, notamment les espèces instables à cause de réactions de dismutation. Cette situation est envisagée dans la suite du cours.

Exercice résolu

Diagramme de situation du thallium

Dresser le diagramme de situation correspondant au thallium Tl dont les formes considérées sont Tl(s), Tl^+, Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3$(s). On donne à 298 K la *valeur numérique* $pK_s(Tl(OH)_3(s)) = 44$. La convention de tracé adoptée est $c_{tra} = 10^{-4}$ mol·L^{-1} (concentration de chaque espèce dissoute).

Réponse :

Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le thallium doit posséder un nombre d'oxydation élevé. Nous identifions l'existence de frontières verticales : nous déterminons pour un nombre d'oxydation fixé (ici +III) la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxyde de thallium. Pour ce faire, nous considérons une solution contenant des ions Tl^{3+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout d'une solution de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Tl(OH)_3$(s) apparaît le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-44} = 10^{-4}(\frac{K_e}{h})^3$$

qui implique :

$$\text{pH} = 0,67.$$

Ainsi, au dessus de pH $= 0,67$ le précipité $Tl(OH)_3$(s) est présent.
Au dessous de ce pH la seule forme du thallium de nombre d'oxydation égal à +III reste l'ion Tl^{3+}.
Le **domaine d'existence** de $Tl(OH)_3$(s) est rencontré pour pH supérieur à 0,67. Le thallium de nombre d'oxydation égal à +I reste l'ion Tl^+ quel que soit le pH et le thallium de nombre d'oxydation égal à 0 est le métal Tl(s) pour tout pH. Nous avons par conséquent une diagramme de situation de la forme présentée à la figure 10.3.

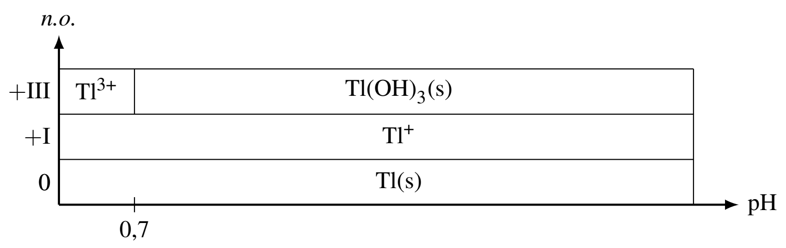


FIGURE 10.3 – Diagramme de situation (cas du thallium)

2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent

Pour pH $< 2,33$ considérons le couple oxydant-réducteur Fe^{2+}/Fe(s) : la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Fe^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Fe\,(s)$$

et le **potentiel d'équilibre** s'écrit :

$$E = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0{,}06}{2}\log([Fe^{2+}]) = -0{,}50\text{ V} \quad \text{à } 298\text{ K}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[Fe^{2+}] = c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le **potentiel d'équilibre** relatif au couple oxydant-réducteur Fe^{3+}/Fe^{2+} s'écrit :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\text{ V} \quad \text{à } 298\text{ K}$$

en utilisant la convention qui fixe la valeur de chacune des concentrations en espèces dissoutes ($c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}).



La frontière $E = 0{,}77$ V sépare les **domaines de prédominance** des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+}.

Pour $2,33 <$ pH $< 7,45$ l'équation relative au couple oxydant-réducteur Fe^{2+}/Fe(s) est inchangée. Le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est remplacé par le couple engageant l'espèce $Fe(OH)_3$(s) alors présente, il s'agit du couple $Fe(OH)_3$(s)/Fe^{2+}. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :

$$Fe(OH)_3\,(s) \quad + \quad 3\,H^+ \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Fe^{2+} \quad + \quad 3\,H_2O.$$

Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\left(\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}\right) = C - 0{,}18\text{pH / V}$$

avec C grandeur constante telle que $C = E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}} - 0{,}06\log(c_{tra})$ / V.



Notez ici **l'impérieuse nécessité** de fournir une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^+ (et non HO^-) si vous souhaitez appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0.

La valeur de C peut être déterminée efficacement par **continuité du potentiel** relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en pH $= 2,33$. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 1{,}18 - 0{,}18\text{pH / V}.$$

Il est toutefois possible de déterminer directement la *valeur numérique* du potentiel standard $E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}}$ à partir du potentiel standard $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ et du produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3(s)$ comme évoqué au chapitre précédent. La continuité du potentiel relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en $pH = 2,33$ est alors un moyen de vérification des calculs effectués. Cette deuxième méthode, certes plus élégante, présente le désavantage d'être moins rapide qu'une utilisation de la continuité du potentiel d'équilibre. Dans la suite, une méthode utilisant la continuité du potentiel sera privilégiée.

Pour $pH > 7,45$ considérons tout d'abord le couple $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$ (qui remplace le couple $Fe^{2+}/Fe(s)$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Fe(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Fe\ (s) \quad + \quad 2\,H_2O.$$

Le **potentiel d'équilibre** s'écrit à 298 K :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_2(s)/Fe} + \frac{0,06}{2}\log([H^+]^2) = E^\circ_{Fe(OH)_2(s)/Fe} - 0,06pH\ /\ V$$

avec $E^\circ_{Fe(OH)_2(s)/Fe}$ constante déterminée en $pH = 7,45$ par **continuité du potentiel** relatif au couple Fe(+II)/Fe(0). Le potentiel prend la forme :

$$E = -0,05 - 0,06pH\ /\ V.$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$ (qui remplace le couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$Fe(OH)_3\ (s) \quad + \quad H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Fe(OH)_2\ (s) \quad + \quad H_2O.$$

Le **potentiel d'équilibre** prend alors à 298 K la forme :

$$E = E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)} + 0,06\log[H^+] = E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)} - 0,06pH\ /\ V$$

La grandeur $E^\circ_{Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)}$ constante est déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Fe(+III)/Fe(+II) en $pH = 7,45$: ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,29 - 0,06pH\ /\ V.$$

Le tracé complet du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.4 page 616

Exercice résolu

Diagramme $E-$pH du thallium

Établir les équations des frontières du diagramme E-pH du thallium (espèces considérées : Tl(s), Tl^+, Tl^{3+} et l'hydroxyde $Tl(OH)_3(s)$). La convention de tracé est $c_{tra} = 10^{-4}$ mol·L^{-1} (concentration de chacune des espèces dissoutes). Par ailleurs on fournit (outre les *valeurs numériques* proposées dans le précédent exercice résolu) les valeurs à 298 K :
$E^\circ_{Tl^+/Tl} = -0{,}34$ V ; $E^\circ_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1{,}26$ V.

Réponse :

Le diagramme de situation dressé lors du précédent exercice résolu est utilisé et permet d'identifier les domaines possédant *a priori* une frontière commune.
Considérons le couple Tl^+/Tl(s). La demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Tl^+ \quad + \quad e^- \qquad = \qquad Tl\ (s)$$

Le potentiel de la frontière est donné à 298 K, en appliquant les conventions indiquées, par :

$$E = E^\circ_{Tl^+/Tl} + 0,06\log(c_{tra}) = -0{,}58 \text{ V}.$$

Considérons le couple Tl(+III)/Tl(+I). Pour pH $< 0,67$, il s'agit du couple Tl^{3+}/Tl^+ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Tl^{3+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Tl^+$$

Le potentiel d'équilibre s'écrit : $E = E^\circ_{Tl^{3+}/Tl^+} = 1{,}26$ V.
Pour pH $> 0,67$ le solide $Tl(OH)_3(s)$ existe et la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Tl(OH)_3\ (s) \quad + \quad 3\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Tl^+ \quad + \quad 3\,H_2O.$$

Le potentiel d'équilibre s'écrit à 298 K :

$$E = E^\circ_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{h^3}{[Tl^+]}\right) = C - 0,09\text{pH / V}$$

avec :

$$C = E^\circ_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} - 0,03\log([Tl^+]) = E^\circ_{Tl(OH)_3(s)/Tl^+} - 0,03\log(c_{tra}).$$

Il s'agit d'une grandeur constante dont la *valeur numérique* peut être déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Tl(+III)/Tl(+I) en pH $= 0,67$.
L'*application numérique* conduit à la valeur $C = 1{,}32$ V.

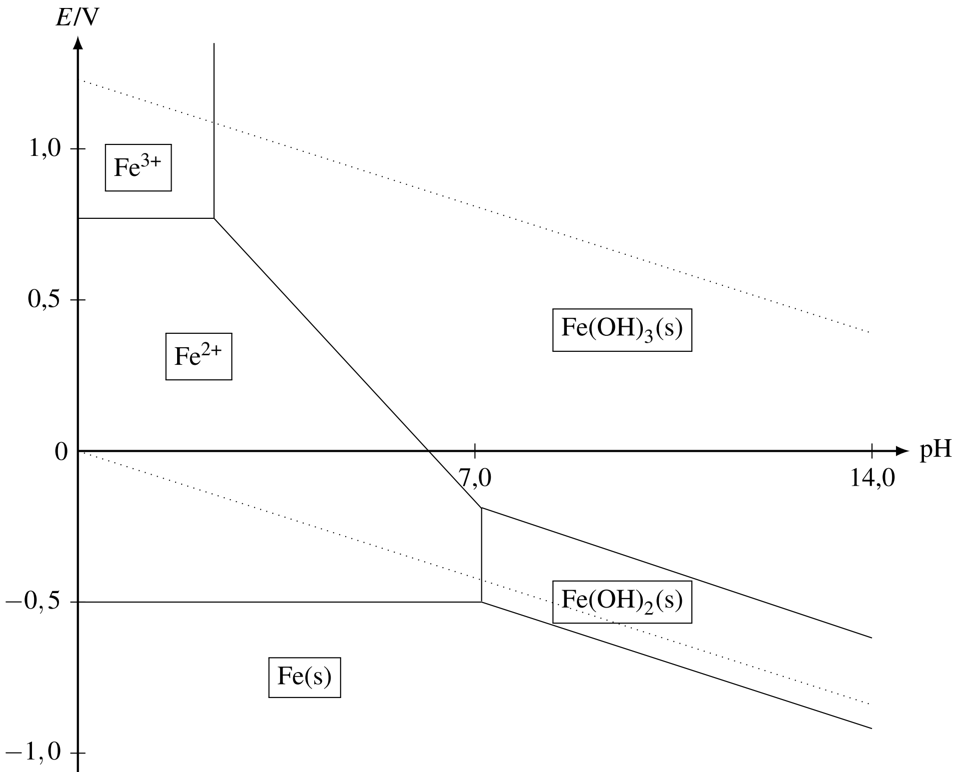


FIGURE 10.4 – Diagramme $E-$pH du fer

2.3 Utilisation du diagramme

Un diagramme potentiel-pH **est utilisé en superposition**. Ceci signifie que **deux diagrammes sont superposés** afin de permettre la lecture de **réactions favorables**. Le résultat essentiel à retenir pour une lecture de diagramme est le suivant. Deux espèces Ox_1 et Red_2 engagées dans les couples oxydant/réducteur Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 réagissent favorablement à l'occasion d'une réaction d'oxydoréduction dès que les domaines correspondant aux espèces Ox_1 et Red_2 sont **disjoints** sur une **superposition** de diagrammes potentiel-pH. Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité pour les espèces Ox_1 et Red_2 sur une **superposition** de diagrammes potentiel-pH, les espèces Ox_1 et Red_2 sont **compatibles** et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction favorable. Le principe de lecture est résumé sur la figure 10.5, dans le cas d'une réaction favorable entre les espèces Ox_1 et Red_2 et dans le cas de l'absence de réaction favorable.

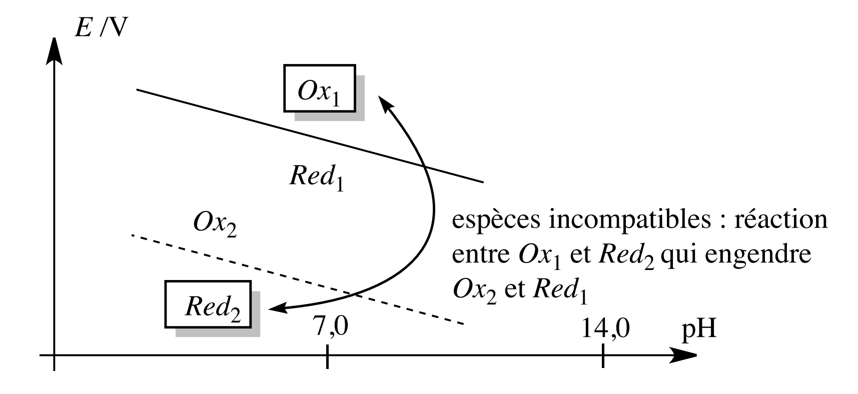
Nous appliquons ce principe de lecture. Le diagramme E-pH du fer et de l'eau sont **superposés** (voir figure 10.4) : toute espèce ne disposant pas d'un domaine commun de stabilité avec l'eau est amenée à réagir avec l'eau afin de former des espèces compatibles (**disposant d'un domaine commun de stabilité**). Ainsi les domaines du fer Fe(s) et de l'eau sont **disjoints** :

le fer est oxydé en solution aqueuse acide en ions Fe^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). Pour un pH plus élevé, le fer est oxydé en solution aqueuse basique en hydroxyde $Fe(OH)_2(s)$ (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté). L'équation-bilan de la réaction en milieu acide est la combinaison de deux demi-équations :

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Fe\ (s)} & = & \mathrm{Fe^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-} \\ 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} & = & \mathrm{H_2\ (g)} \end{array}$$

qui fournit :

$$\mathrm{Fe\ (s)} + 2\,\mathrm{H^+} = \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{H_2\ (g)} \cdot$$



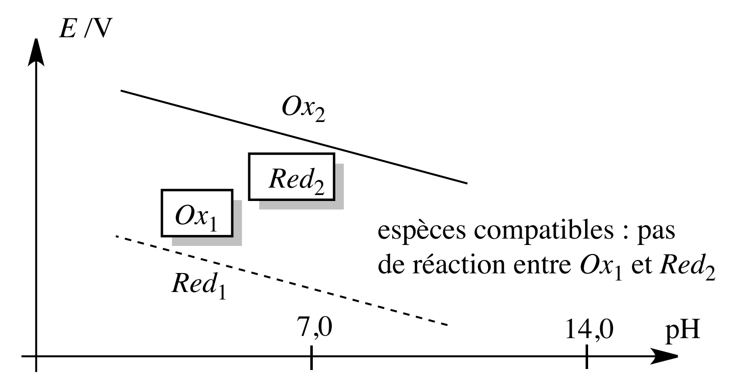


FIGURE 10.5 – Cas d'une réaction favorable (espèces incompatibles) et d'une réaction défavorable (espèces compatibles)

En milieu basique, l'équation-bilan est encore la combinaison de deux demi-équations :

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Fe\ (s)} + 2\,\mathrm{H_2O} & = & \mathrm{Fe(OH)_2\ (s)} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} \\ 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} & = & \mathrm{H_2\ (g)} \end{array}$$

qui fournit :

$$\text{Fe (s)} \quad + \quad 2\,\text{H}_2\text{O} \quad = \quad \text{Fe(OH)}_2\text{ (s)} \quad + \quad \text{H}_2\text{ (g)}.$$

Les espèces Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2$(s) et $Fe(OH)_3$(s) disposent d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau : **aucune réaction** favorable ne les engage vis-à-vis de l'eau.



Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Fe(+II)/Fe(0) diminue. Le caractère *réducteur* du fer est donc exalté lorsque le pH augmente.



Les prévisions de réactions issues de la lecture de diagrammes potentiel-pH sont des **prévisions thermodynamiques**, étudiant la **faisabilité** d'une réaction d'oxydoréduction. La **vitesse** des réactions n'est pas étudiée ici, même si elle joue un rôle essentiel dans l'étude du déroulement d'un processus chimique. Nous noterons qu'il existe des réactions favorables du point de vue de la thermodynamique, mais qui ne sont pas observées en pratique pour des **raisons cinétiques** (la vitesse de réaction est très faible). Ainsi, la superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé aux espèces MnO_4^-/Mn^{2+} (voir exercice résolu) montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont *a priori* en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

3 Diagramme *E*-pH du zinc

Considérons l'élément zinc sous les formes suivantes :

$$\text{Zn(s)},\ \text{Zn}^{2+},\ \text{Zn(OH)}_2\text{(s) et } [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}.$$

La construction de ce diagramme permet d'illustrer la marche à suivre lors de la redissolution d'un hydroxyde en milieu basique (**hydroxyde amphotère**).

3.1 Conventions, diagramme de situation

La **convention de tracé** choisie pour le tracé du diagramme est $c_{\text{tra}} = 10^{-2}$ mol·L^{-1} (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le pK_s du précipité $Zn(OH)_2$(s) vaut 17,0 à 298 K et la constante globale de formation β_4 du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est donnée par $\beta_4 = 10^{15,5}$ à 298 K. Par ailleurs le potentiel standard est donné à la même température par $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0{,}76$ V. La première étape consiste à dresser le **diagramme de situation** figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces et signalant notamment l'existence de **frontières verticales**. Rappelons que ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel.


Il faut se rappeler que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente et plus le zinc possède un nombre d'oxydation élevé. Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +II la gamme de pH dans laquelle existe le précipité d'hydroxydes de zinc, compte tenu du caractère **amphotère** de cet hydroxyde (il se comporte à la fois comme une espèce acide et comme une espèce basique). Considérons une solution contenant des ions Zn^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque le précipité $Zn(OH)_2(s)$ apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-17} = 10^{-2}(\frac{K_e}{h})^2$$

qui implique :

$$\text{pH} = 6,5.$$

Ainsi, au dessus de pH = 6,5 le précipité $Zn(OH)_2(s)$ est présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à +II reste l'ion Zn^{2+}. Si l'augmentation de pH est poursuivie, le caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2(s)$ rend possible une redissolution sous forme de complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ selon la réaction :

$$Zn(OH)_2\ (s) \quad + \quad 2\ HO^- \quad = \quad [Zn(OH)_4]^{2-}$$

dont la constante d'équilibre K peut être calculée à partir du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc et de β_4, constante globale de formation du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ par l'expression à 298 K :

$$K = K_s\beta_4 = 10^{-1,5}.$$


L'écriture de cette réaction de redissolution obéit aux règles de la **réaction prépondérante généralisée** dont le principe a été exposé précédemment.

Lorsque la dernière particule de solide disparaît (solubilisation totale du précipité sous forme de complexe), nous pouvons écrire $[[Zn(OH)_4]^{2-}] = c_{\text{tra}} = 10^{-2}$ mol·L^{-1} et en utilisant l'expression de la constante d'équilibre K il vient :

$$10^{-1,5} = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{K_e^2}h^2 = \frac{10^{-2}}{10^{-28}}h^2$$

qui permet un calcul de h et donc du pH. L'*application numérique* fournit pH = 13,75. Ainsi, au-dessus de pH = 13,75 il n'y a plus de solide et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation +II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Le **domaine d'existence** de $Zn(OH)_2(s)$ est rencontré pour un pH compris entre 6,5 et 13,75. Nous pouvons alors dresser le diagramme de situation relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) sous la forme présentée figure 10.6.

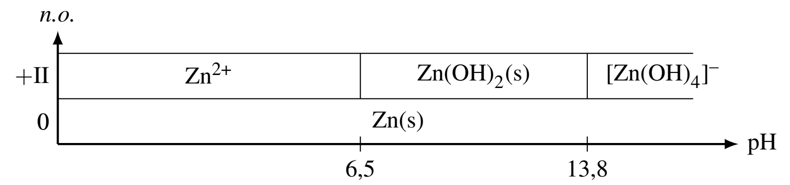


FIGURE 10.6 – Diagramme de situation (cas du zinc)

Ce diagramme indique les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH : pour $\text{pH} < 6,5$ le couple oxydant-réducteur à envisager est le couple Zn^{2+}/Zn(s). Pour $6,5 < \text{pH} < 13,75$ il faut considérer le couple $Zn(OH)_2$(s)/Zn(s) tandis que pour $\text{pH} > 13,75$ le couple à étudier s'écrit $[Zn(OH)_4]^{2-}$/Zn(s).

3.2 Équations des frontières

Le potentiel standard du couple oxydant-réducteur Zn^{2+}/Zn(s) est donné à 298 K : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V. Pour un pH inférieur à pH = 6,5 le diagramme de situation engage à envisager le couple majoritaire Zn^{2+}/Zn(s) dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$\text{Zn}^{2+} \quad + \quad 2\,\text{e}^- \quad = \quad \text{Zn (s)}$$

permettant l'écriture du **potentiel d'équilibre** à 298 K sous la forme :

$$E = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2}\log(c_{\text{tra}}) = -0{,}82 \text{ V}$$

(en utilisant la convention de tracé définie lors de la détermination du diagramme de situation).

Pour $6,5 < \text{pH} < 13,75$ l'hydroxyde $Zn(OH)_2$(s) est présent. La demi-équation d'oxydoréduction correspondante s'écrit :

$$\text{Zn(OH)}_2\text{ (s)} \quad + \quad 2\,\text{H}^+ \quad + \quad 2\,\text{e}^- \quad = \quad \text{Zn (s)} \quad + \quad 2\,\text{H}_2\text{O}$$

et permet l'expression du potentiel frontière à 298 K sous la forme :

$$E = E^\circ_{Zn(OH)_2(s)/Zn} + \frac{0,06}{2}\log(h^2) = E^\circ_{Zn(OH)_2/Zn} - 0,06\text{pH / V}$$

avec $E^\circ_{Zn(OH)_2(s)/Zn}$ potentiel standard dont la *valeur numérique* peut être calculée efficacement en utilisant la **continuité du potentiel d'équilibre** relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) en pH = 6,5. L'*application numérique* conduit à la valeur $E^\circ_{Zn(OH)_2(s)/Zn} = -0{,}43$ V.

Dans la zone (étroite) correspondant à des pH supérieurs à 13,75, l'hydroxyde solide n'est plus présent et la forme très largement majoritaire du zinc de nombre d'oxydation égal à

+II est le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple oxydant-réducteur Zn(+II)/Zn(0) s'écrit désormais

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Zn\,(s) \quad + \quad 4\,H_2O$$

et le **potentiel d'équilibre** est donné à 298 K par :

$$E = E^\circ_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + \frac{0,06}{2}\log(h^4[Zn(OH)_4]^{2-}) = C - 0,12\text{pH / V}$$

où $C = E^\circ_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn} + 0,03\log(c_{\text{tra}})$, constante dont la *valeur numérique* peut être calculée efficacement en utilisant la **continuité du potentiel d'équilibre** relatif au couple Zn(+II) / Zn(0) en pH $= 13,75$. L'*application numérique* conduit à la valeur $C = 0{,}40$ V. Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.7.

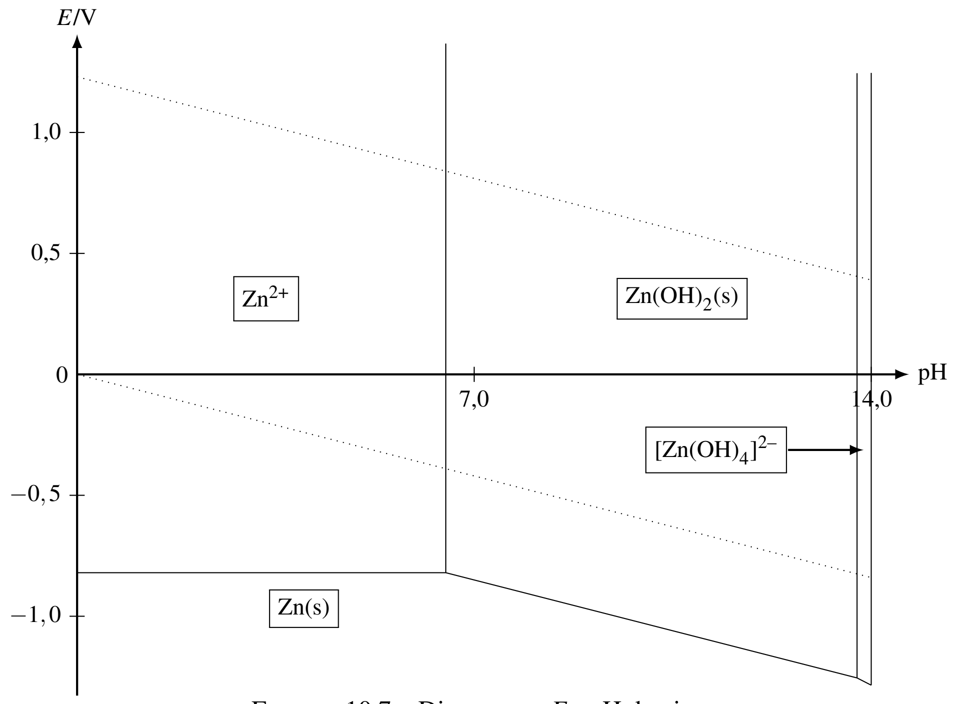


FIGURE 10.7 – Diagramme E−pH du zinc

3.3 Utilisation du diagramme

Le diagramme E-pH du zinc et de l'eau **sont superposés**. La lecture se fait comme évoqué lors de l'exploitation du diagramme relatif au fer : toute espèce ne disposant pas d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau (**domaines disjoints**) est amenée à réagir avec

l'eau afin de former des espèces compatibles (disposant d'un domaine commun de stabilité). Ainsi les domaines du zinc Zn(s) et de l'eau sont **disjoints** : le zinc est oxydé en solution aqueuse acide en ions Zn^{2+} (un dégagement de dihydrogène est par ailleurs constaté) selon une équation-bilan de la forme :

$$Zn\,(s) \quad + \quad 2\,H^+ \qquad = \qquad Zn^{2+} \quad + \quad H_2\,(g)$$

formée par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction. L'oxydation du zinc par une solution neutre ou basique forme l'hydroxyde $Zn(OH)_2(s)$ ou le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ selon les équations :

$$Zn\,(s) \quad + \quad 2\,H_2O. \qquad = \qquad Zn(OH)_2\,(s) \quad + \quad H_2\,(g)$$

et :

$$Zn\,(s) \quad + \quad 2\,H_2O \quad + \quad 2\,HO^- \qquad = \qquad [Zn(OH)_4]^{2-} \quad + \quad H_2\,(g)\cdot$$

Cette dernière équation est établie par combinaison de deux demi-équations d'oxydoréduction, puis équilibrage en milieu basique pour tenir compte de la nature de la solution aqueuse correspondante. La lecture du diagramme pour un pH donné conduit à prévoir une réaction entre l'oxydant du couple de potentiel situé le plus haut et le réducteur du couple de potentiel situé le plus bas. Les espèces Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$ disposent d'un **domaine commun de stabilité** avec l'eau : aucune réaction ne les engage vis-à-vis de l'eau.



Notons le résultat important suivant : plus le pH augmente et plus le potentiel d'équilibre relatif au couple Zn(+II)/Zn(0) diminue. Le caractère *réducteur* du zinc est donc exalté lorsque le pH augmente.

4 Diagramme *E*-pH du cuivre

Considérons l'élément cuivre sous les formes suivantes :

$$Cu(s),\ Cu^+,\ Cu_2O(s),\ Cu^{2+} \text{ et } Cu(OH)_2(s).$$

Notons ici que l'hydroxyde de cuivre(+I) Cu(OH)(s) est instable, le cuivre de nombre d'oxydation égal à +I est envisagé sous forme Cu^+ soluble ou sous forme d'oxyde solide $Cu_2O(s)$. La construction de ce diagramme va montrer la marche à suivre dans le cas où une espèce envisagée se révèle **instable** en solution.

4.1 Conventions, diagramme de situation

La **convention de tracé** choisie pour le tracé du diagramme est $c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1} (concentration de chacune des espèces dissoutes). Le pK_s du précipité $Cu(OH)_2(s)$ vaut 20,0 à 298 K. Un pK_s noté pK'_s est associé au solide $Cu_2O(s)$ et prend à 298 K la valeur p$K'_s = 30$ avec par conséquent K'_s constante d'équilibre associée à 298 K à la réaction :

$$Cu_2O\,(s) \quad + \quad H_2O \qquad = \qquad 2\,Cu^+ \quad + \quad 2\,HO^-.$$

Par ailleurs les potentiels standard sont donnés à la même température par $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} =$ 0,16 V et $E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} =$ 0,52 V. La première étape consiste à dresser le **diagramme de situation** figurant le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces. Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en potentiel. Rappelons que pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le cuivre possède un nombre d'oxydation élevé. Plus le pH augmente, plus les espèces rencontrées sont stables en milieu basique. Déterminons, pour le nombre d'oxydation égal à +I la gamme de pH dans laquelle existe *a priori* l'oxyde Cu_2O(s). Considérons une solution contenant des ions Cu^+ à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'oxyde Cu_2O(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-30} = (10^{-2})^2 \left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique : $\text{pH} = 1,0$.

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 1,0$ l'oxyde Cu_2O(s) est *a priori* présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +I reste *a priori* l'ion Cu^+.

 Nous justifierons plus loin la prudence de ces affirmations.

Nous pouvons ensuite réaliser le même calcul pour l'hydroxyde de cuivre(+II) $Cu(OH)_2$(s) et déterminer la gamme de pH pour laquelle le solide existe effectivement. Considérons une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration de tracé ; le pH est élevé par ajout de soude (sans variation de volume). Lorsque l'hydroxyde $Cu(OH)_2$(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié :

$$10^{-20} = (10^{-2}) \left(\frac{K_e}{h}\right)^2$$

qui implique : $\text{pH} = 5,0$.

Ainsi, au dessus de $\text{pH} = 5,0$ l'hydroxyde $Cu(OH)_2$(s) est présent. Au dessous de ce pH la forme très largement majoritaire du cuivre de nombre d'oxydation égal à +II correspond à l'ion Cu^{2+}. Le **domaine d'existence** de $Cu(OH)_2$(s) est rencontré pour pH supérieur à $5,0$. Nous pouvons alors dresser le **diagramme de situation** relatif aux espèces Cu(s), Cu^+, Cu_2O(s), Cu^{2+} et $Cu(OH)_2$(s) sous la forme présentée à la figure 10.8.

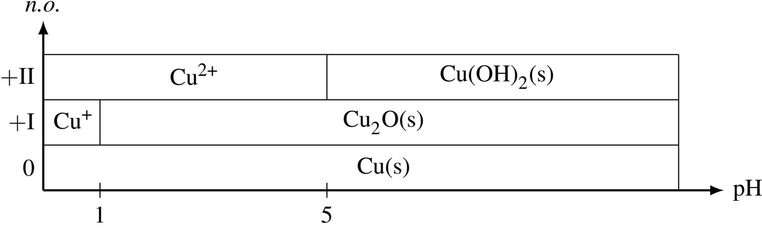


FIGURE 10.8 – Diagramme de situation (cas du cuivre)

Ce diagramme indique *a priori* les couples oxydant-réducteur à considérer en fonction du pH : pour pH $< 1,0$ les couples oxydant-réducteur à envisager sont les couples Cu^{2+}/Cu^{+} et $Cu^{+}/Cu(s)$. Pour $1,0 < \text{pH} < 5,0$ il convient de considérer les couples $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$, tandis que pour pH $> 5,0$ les couples engagés sont $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$.

4.2 Équations des frontières

Tracé provisoire, instabilité d'un nombre d'oxydation

Nous réitérons dans le cas du cuivre le travail réalisé sur les espèces contenant du fer ou du zinc, en adoptant une démarche identique. Pour pH $< 1,0$ considérons le couple oxydant-réducteur $Cu^{+}/Cu(s)$: la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Cu^{+} \quad + \quad e^{-} \quad = \quad Cu\,(s)$$

et le **potentiel d'équilibre** s'écrit :

$$E = E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} + 0,06\log([Cu^{+}]) = 0{,}40\text{ V} \qquad \text{à } 298\text{ K}$$

en utilisant la convention de tracé qui fixe $[Cu^{+}] = c_{tra} = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le **potentiel d'équilibre** relatif au couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu^{+} s'écrit :

$$[E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + 0,06\log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}\right) = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}16\text{ V} \qquad \text{à } 298\text{ K}$$

en utilisant la **convention retenue** (concentration des espèces dissoutes égale à c_{tra} sur la frontière séparant **deux domaines de prédominance** ici). Pour $1,0 < \text{pH} < 5,0$ le couple $Cu^{+}/Cu(s)$ est remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :

$$Cu_2O\,(s) \quad + \quad 2H^{+} \quad + \quad 2\,e^{-} \quad = \quad 2\,Cu\,(s) \quad + \quad H_2O.$$

Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E^{\circ}_{Cu_2O(s)/Cu} + \frac{0,06}{2}\log([H^{+}]^2) = E^{\circ}_{Cu_2O(s)/Cu} - 0,06\text{pH / V.}$$

avec $E^{\circ}_{Cu_2O(s)/Cu}$ potentiel standard associé au couple oxydant-réducteur $Cu_2O(s)/Cu(s)$.


Rappelons encore **l'impérieuse nécessité** d'écrire une demi-équation d'oxydoréduction équilibrée avec des ions H^{+} (et non HO^{-}) si nous désirons appliquer l'équation de NERNST utilisant des potentiels standard tabulés à pH égal à 0.

La *valeur numérique* de $E^\circ_{Cu_2O(s)/Cu}$ peut être rapidement déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+I)/Cu(0) en pH = 1,0. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,46 - 0,06\text{pH / V.}$$

Dans la même gamme de pH, le couple Cu^{2+}/Cu^+ est pour sa part remplacé par le couple engageant l'espèce $Cu_2O(s)$ alors présente, il s'agit du couple $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction associée s'écrit :

$$2\,Cu^{2+} \quad + \quad H_2O \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Cu_2O\,(s) \quad + \quad 2\,H^+.$$

Le **potentiel d'équilibre** est fourni à 298 K par :

$$E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O(s)} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2}\right) = C' + 0,06\text{pH / V}$$

avec $C' = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu_2O(s)} + 0,06\log(c_{tra})$ grandeur constante. La valeur numérique de C' peut être déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+II)/Cu(+I) en pH = 1,0. Ainsi le potentiel prend la forme :

$$E = 0,10 + 0,06\text{pH / V.}$$

Il est inhabituel, mais tout à fait possible, de rencontrer un coefficient directeur positif dans un diagramme E-pH.

Pour pH > 5,0 considérons tout d'abord le couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$ dont l'équation d'oxydoréduction et le potentiel frontière sont inchangés par rapport à la situation évoquée dans la gamme de pH comprise entre pH = 1,0 et pH = 5,0. Le potentiel s'écrit à 298 K :

$$E = 0,46 - 0,06\text{pH / V.}$$

Considérons ensuite le couple oxydant-réducteur $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ (qui remplace dans cette gamme de pH le couple $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$). La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$2\,Cu(OH)_2\,(s) \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Cu_2O(s) \quad + \quad 3\,H_2O.$$

Le **potentiel d'équilibre** prend alors à 298 K la forme :

$$E = E^\circ_{Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)} + \frac{0,06}{2}\log([H^+]^2) = E^\circ_{C(OH)_2(s)/Cu_2O(s)} - 0,06\text{pH / V}$$

La grandeur $E^\circ_{Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)}$ constante est déterminée par **continuité du potentiel** relatif au couple Cu(+II)/Cu(+I) en pH = 5,0 : ainsi le potentiel d'oxydoréduction prend la forme :

$$E = 0,70 - 0,06\text{pH / V.}$$

Le tracé du diagramme conduit au résultat présenté à la figure 10.9.

Notons que les droites relatives aux potentiels d'oxydoréduction des couples oxydant-réducteur $Cu^{2+}/Cu_2O(s)$ et $Cu_2O(s)/Cu(s)$ se croisent pour un pH égal à 3,0.

Une **incohérence** apparaît dans le diagramme pour tout pH inférieur à 3,0. En effet le diagramme montre qu'il **n'existe pas de zone de stabilité** correspondant au cuivre de nombre d'oxydation égal à +I dans ce domaine de pH : Cu^+ et $Cu_2O(s)$ se révèlent **instables**, ils participent à une réaction de **dismutation** fournissant du cuivre (solide) et des ions Cu^{2+}. Dans toute cette gamme de pH, il faut corriger le tracé précédent.

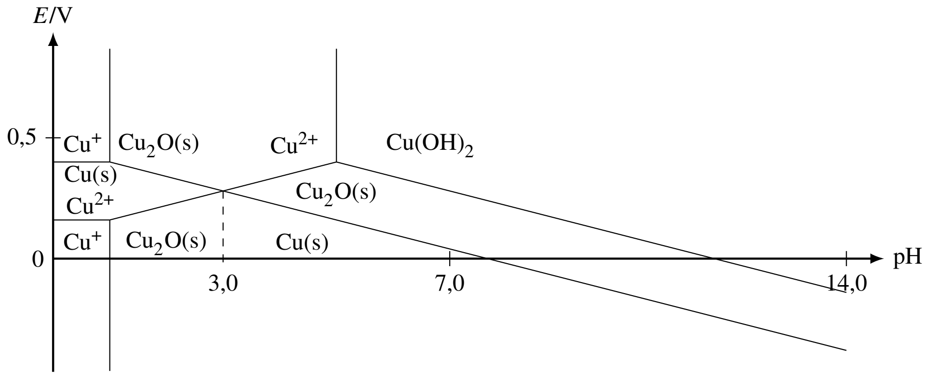


FIGURE 10.9 – Tracé provisoire du diagramme E-pH du cuivre

Tracé définitif, lecture

Pour tout pH inférieur à 3,0 seules les espèces Cu(s) et Cu^{2+} présentent un domaine de stabilité. En conséquence, il convient d'envisager l'existence d'une frontière entre ces deux zones. Rappelons que l'existence de cette frontière n'était pas clairement visible par lecture du **diagramme de situation**, compte tenu de l'existence de cuivre au nombre d'oxydation égal à +I. Le couple oxydant-réducteur considéré est le couple $Cu^{2+}/Cu(s)$, la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme simple :

$$Cu^{2+} \quad + \quad 2\,e^- \qquad = \qquad Cu\,(s)$$

et le **potentiel d'équilibre** s'écrit à 298 K sous la forme :

$$E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2}\log([Cu^{2+}]) = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2}\log(c_{tra}) \text{ / V}$$

Le potentiel standard relatif au couple $Cu^{2+}/Cu(s)$ peut être calculé à partir des potentiels standard $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+}$ et $E^\circ_{Cu^+/Cu}$ (voir chapitre précédent) ce qui permettra, compte tenu de l'application de la **convention de tracé**, de déterminer le potentiel E étudié ici. Une solution plus rapide consiste à utiliser une nouvelle fois **la continuité** du diagramme en pH $= 3,0$. L'*application numérique* fournit alors $E = 0,28$ V.


Remarquons que cette valeur est bien sûr égale au potentiel correspondant au point pour lequel les courbes des frontières Cu^{2+}/Cu_2O(s) et Cu_2O(s)/Cu(s) se croisent, pour un pH à partir duquel Cu_2O(s) devient stable.

Le tracé définitif du diagramme est présenté à la figure 10.10. Les couples relatifs au solvant (eau) sont superposés.

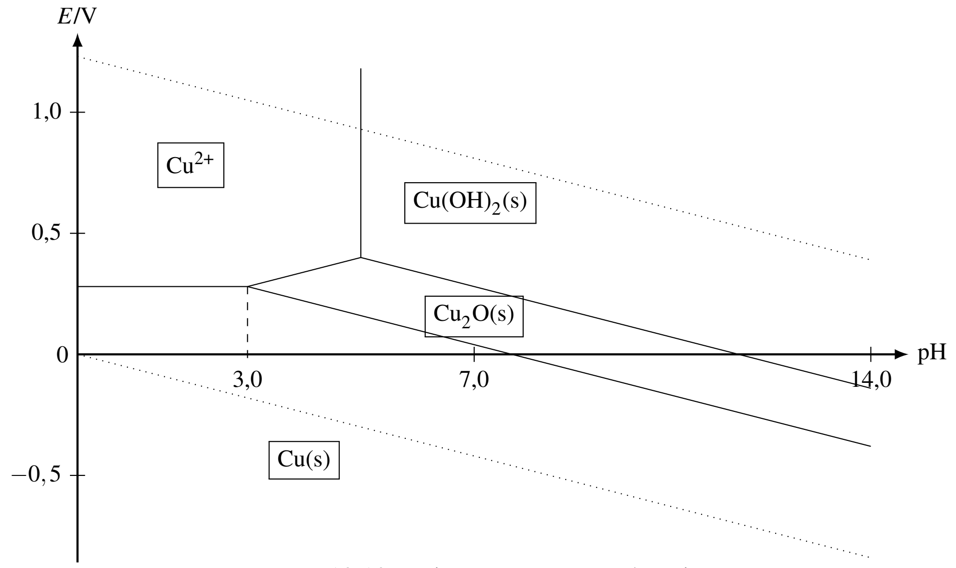


FIGURE 10.10 – Diagramme $E-$pH du cuivre

La lecture du diagramme identifie une **zone commune de stabilité** pour le cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi, le cuivre (même placé en milieu acide) **n'est pas attaqué par l'eau** et ne conduit pas à un dégagement de dihydrogène (comme dans le cas du fer ou du zinc). Les espèces Cu^{2+}, Cu_2O(s) et $Cu(OH)_2$(s) se révèlent stables dans l'eau (à un pH évidemment compatible avec leur existence).


Le cuivre est attaqué par de l'acide nitrique ($H^+NO_3^-$) et conduit à un dégagement de monoxyde d'azote NO(g) (qui s'oxyde ensuite en dioxyde d'azote NO_2(g) à l'air libre). La situation diffère des cas précédemment évoqués car l'agent oxydant n'est pas l'ion H^+ mais l'ion nitrate NO_3^-. Le cuivre est donc un métal notablement moins réducteur que de nombreux métaux usuels (fer, aluminium…) en milieu humide, il peut par exemple être utilisé en plomberie.

5 Utilisation : analyse d'un protocole expérimental

Le dioxygène dissous en solution aqueuse peut être titré au moyen de la méthode de WINKLER. Nous présentons ici le protocole expérimental suivi, dont l'interprétation fait intervenir la lecture de diagrammes potentiel-pH (**en superposition**).

5.1 Protocole expérimental et résultat obtenu

- Introduire dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un bouchon, environ 200 mL d'eau du robinet (dont on souhaite évaluer la teneur en dioxygène dissous). Ajouter environ 2 g de chlorure de manganèse(II) et deux pastilles d'hydroxyde de sodium. Introduire dans l'erlenmeyer un grand barreau aimanté ; compléter le volume encore disponible dans l'erlenmeyer par la même eau du robinet, de façon à avoir un erlenmeyer rempli à ras-bord. Boucher et agiter dix minutes. Laisser reposer dix minutes.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un erlenmeyer de plus grande contenance et ajouter environ 1 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter et vérifier que le milieu est très acide (utilisation de papier pH). Ajouter alors 1 g d'iodure de potassium KI en cristaux et agiter de nouveau.
- Prélever $v_0 = 100$ mL (utilisation d'une fiole jaugée de classe A), transférer dans un erlenmeyer et introduire un barreau aimanté. Réaliser le titrage de la solution avec une solution de thiosulfate (ions $S_2O_3^{2-}$) de concentration $c = 1{,}50.10^{-2}$ mol·L^{-1}, en ajoutant quelques gouttes d'empois d'amidon peu avant l'équivalence. On note le volume équivalent v_e en mL : $v_e = 15{,}3$ mL.



L'empois d'amidon a la propriété de virer au bleu en présence de diiode (ou des ions I_3^- en milieu iodure). Les ions thiosulfate réagissent totalement avec les ions I_3^- pour former des ions iodure I^- et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.

5.2 Interprétation, lecture de diagrammes $E-$pH

L'interprétation des réactions observées est facilitée par lecture de diagrammes E-pH. Nous présentons à la figure 10.11 la superposition :

- du diagramme simplifié relatif au manganèse avec une concentration de tracé égale à 10^{-2} mol·L^{-1} (espèces Mn^{3+}, $Mn(OH)_3$(s), Mn^{2+} et $Mn(OH)_2$(s)) ;
- du diagramme simplifié relatif à l'iode (espèces I_3^- et I^-) avec une concentration de tracé égale à 10^{-2} mol·L^{-1} ;
- du diagramme relatif à l'eau.

Lors du mélange du chlorure de manganèse(II) et des ions hydroxyde, on assiste à la formation de solide dans le milieu :

$$Mn^{2+} \quad + \quad 2\,HO^- \quad = \quad Mn(OH)_2\,(s) \cdot$$

Le dioxygène présent dans l'eau du robinet réagit favorablement avec le solide $Mn(OH)_2$(s) (les espèces ont des **domaines de stabilité disjoints**). L'équation-bilan s'écrit :

$$4\,Mn(OH)_2\,(s) \quad + \quad 2\,H_2O \quad + \quad O_2\,(g) \quad = \quad 4\,Mn(OH)_3\,(s) \cdot$$

Cette réaction est assez rapide (quelques minutes) dans les conditions de concentrations rencontrées ici.

En milieu acide, les ions manganèse(II) ne réagissent pas favorablement avec le dioxygène car les espèces possèdent un domaine commun de stabilité.

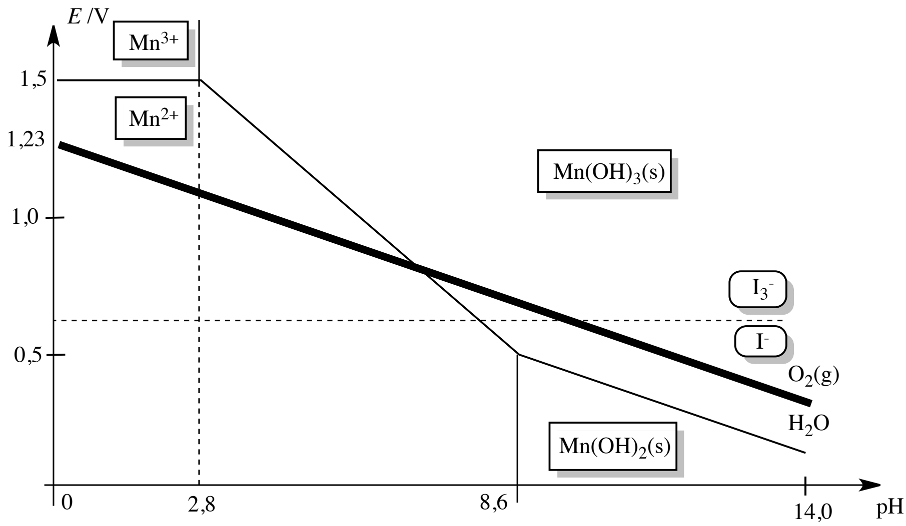


FIGURE 10.11 – Diagrammes E−pH superposés du manganèse, de l'iode et de l'eau

Par retour en milieu acide, le solide $Mn(OH)_3$(s) se dissout sous forme d'ions Mn^{3+}, qui réagissent favorablement avec les ions iodure I^- (les espèces ont des **domaines de stabilité disjoints**). L'équation-bilan s'écrit :

$$2\,Mn^{3+} \quad + \quad 3\,I^- \quad = \quad 2\,Mn^{2+} \quad + \quad I_3^-.$$

Le diiode est titré par les ions thiosulfate selon l'équation-bilan :

$$I_3^- \quad + \quad 2\,S_2O_3^{2-} \quad = \quad 3\,I^- \quad + \quad S_4O_6^{2-}.$$

À l'équivalence de ce dernier titrage :

$$n(I_3^-) = \frac{cv_e}{2}$$

avec :

$$n(I_3^-) = \frac{n(Mn^{3+})}{2} = 2n(O_2).$$

Ainsi :

$$\frac{cv_e}{4} = c_{O_2}v_0.$$

Application numérique : $c_{O_2} = 5{,}74.10^{-4}$ mol·L^{-1}. Nous évaluons **l'incertitude** sur le résultat proposé :

$$\frac{\Delta c_{O_2}}{c_{O_2}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_e}{v_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (incertitude liée à la burette égale à $\Delta v_{\text{burette}} = 0{,}05$ mL) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned} \Delta v_e &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0{,}16 \text{ mL}. \end{aligned}$$

L'incertitude Δv_e est majorée à la valeur $\Delta v_e = 0{,}2$ mL. Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\dfrac{\Delta c}{c}$ est négligeable devant $\dfrac{\Delta v_e}{v_e}$ et $\dfrac{\Delta v_0}{v_0}$. La solution à titrer, de volume v_0, à été prélevée en utilisant une fiole jaugée de classe A, de volume 100 mL. Ainsi $\Delta v_0 = 0{,}2$ mL. Il vient alors :

$$\frac{\Delta c_{O_2}}{c_{O_2}} = 0,013.$$

Comme le calcul fournit $c_{O_2} = 5{,}74.10^{-4}$ mol·L^{-1}, nous calculons $\Delta c_{O_2} = 8.10^{-6}$ mol·L^{-1} (un seul chiffre significatif) et nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_{O_2} = (5,74 \pm 0,08)10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}.$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Un diagramme potentiel-pH tracé pour un élément chimique donné indique en fonction du pH et du potentiel le domaine de stabilité d'une espèce chimique contenant l'élément étudié.
- Existence de conventions pour le tracé d'un diagramme potentiel-pH.
- Allure du diagramme potentiel-pH de l'eau.
- Un diagramme potentiel-pH permet de prévoir une réaction d'oxydoréduction favorable (superposition de diagrammes).

SAVOIRS-FAIRE

- Connaître la technique générale de tracé d'une frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné : choix du couple, écriture de la demi-équation d'oxydoréduction, application de l'équation de NERNST et application des principales conventions.
- Calculer le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice donné afin de prévoir sa position (potentiels élevés/bas potentiels) dans un diagramme potentiel-pH déjà tracé.
- Identifier des formes acides ou basiques, afin de prévoir leur position (pH élevés/pH peu élevés) dans un diagramme potentiel-pH déjà tracé.
- Calculer le coefficient directeur d'une frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné.
- À partir de la frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation différents d'un élément chimique donné, retrouver la valeur du potentiel standard relatif au couple étudié.
- À partir de la frontière entre les domaines de stabilité de deux nombres d'oxydation identiques d'un élément chimique donné (frontière verticale), retrouver la valeur d'une constante d'équilibre (K_A, K_s, β_n).
- Superposer deux diagrammes potentiel-pH afin de prévoir des réactions d'oxydoréduction favorables. Écrire le bilan des réactions proposées.
- Utiliser la continuité du potentiel pour déterminer la valeur d'un potentiel standard inconnu.

MOTS-CLÉS

- convention de tracé
- concentration de tracé
- frontière
- diagramme de situation
- équation d'une frontière
- continuité du potentiel
- superposition de diagrammes
- domaines disjoints
- espèces compatibles/incompatibles
- dismutation.

S'ENTRAINER

Exercices résolus du chapitre

Page 609 Droite frontière d'un diagramme potentiel-pH
Page 612 Diagramme de situation du thallium
Page 615 Diagramme E-pH du thallium

TESTEZ-VOUS

1. Dans le diagramme potentiel-pH de l'eau, la frontière entre les domaines de l'eau et du dioxygène gazeux a pour équation (avec la pression de tracé égale à 1 bar et à 298 K) :

A ❑ $E = 0,00 - 0,06\text{pH}$ / V

B ❑ $E = 1,23 - 0,03\text{pH}$ / V

C ❑ $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ / V

2. On considère la frontière entre les domaines des formes *Ox* et *Red* à 298 K dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\alpha\, Ox + 4\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \beta\, Red.$$

Le coefficient directeur de la frontière est égal à :

A ❑ $-0,03$ V

B ❑ $-0,06$ V

C ❑ $-0,12$ V

3. On considère la frontière entre les domaines des formes *Ox* et *Red* à 298 K dont la demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$\alpha\, Ox + 2\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \beta\, Red.$$

Le coefficient directeur de la frontière est égal à :

A ❑ $-0,03$ V

B ❑ $-0,06$ V

C ❑ $-0,12$ V

4. Dans le diagramme potentiel-pH du cadmium, la frontière séparant les domaines $Cd(OH)_2(s)$ et $HCdO_2^-$ est une frontière verticale.

A ❑ Vrai

B ❑ Faux

5. Dans le diagramme potentiel-pH du manganèse, la frontière séparant les domaines $Mn_2O_3(s)$ et Mn^{2+} est une frontière verticale.

A ❑ Vrai

B ❑ Faux

6. Sur un diagramme potentiel-pH, les frontières entre nombres d'oxydation différents sont toujours des droites décroissantes.

A ❑ Vrai

B ❑ Faux

7. Dans le diagramme potentiel-pCl du cuivre, on étudie les espèces du cuivre(II) Cu^{2+}, $[CuCl]^+$ et $[CuCl_2]^-$. Lorsque pCl augmente, on rencontre successivement et dans l'ordre les espèces :

A ❑ Cu^{2+}, $[CuCl]^+$ et $[CuCl_2]^-$

B ❑ $[CuCl_2]^-$, Cu^{2+} et $[CuCl]^+$

C ❑ $[CuCl_2]^-$, $[CuCl]^+$ et Cu^{2+}

TESTEZ-VOUS

8. Soient A, B et C trois nombres d'oxydation croissants d'un même élément chimique. Lorsque la frontière entre les domaines relatifs à B et A se situe au-dessus de la frontière entre les domaines relatifs à C et B sur un diagramme potentiel-pH, alors l'espèce B est instable.

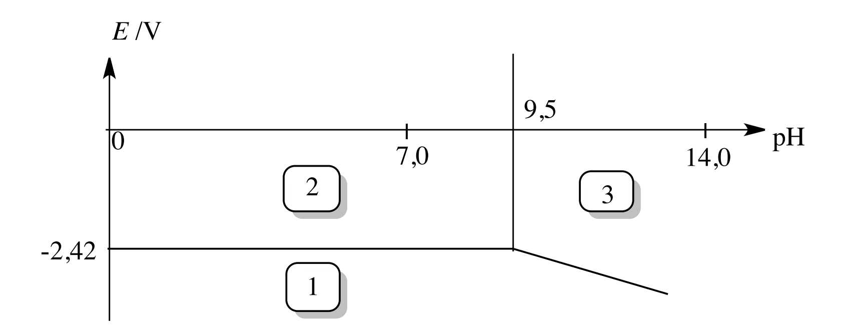
A ❑ Vrai

B ❑ Faux

Pour l'ensemble des exercices on prendra à 298 K : $\frac{RT}{\mathscr{F}} \ln 10 = 0{,}06$ V et $K_e = 10^{-14}$ (produit ionique de l'eau).

10.1 Diagramme E−pH du magnésium (d'après Mines-Ponts) (★)

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{\text{tr}} = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. Les espèces du magnésium intervenant dans le diagramme sont Mg(s), Mg^{2+} et $Mg(OH)_2$(s).



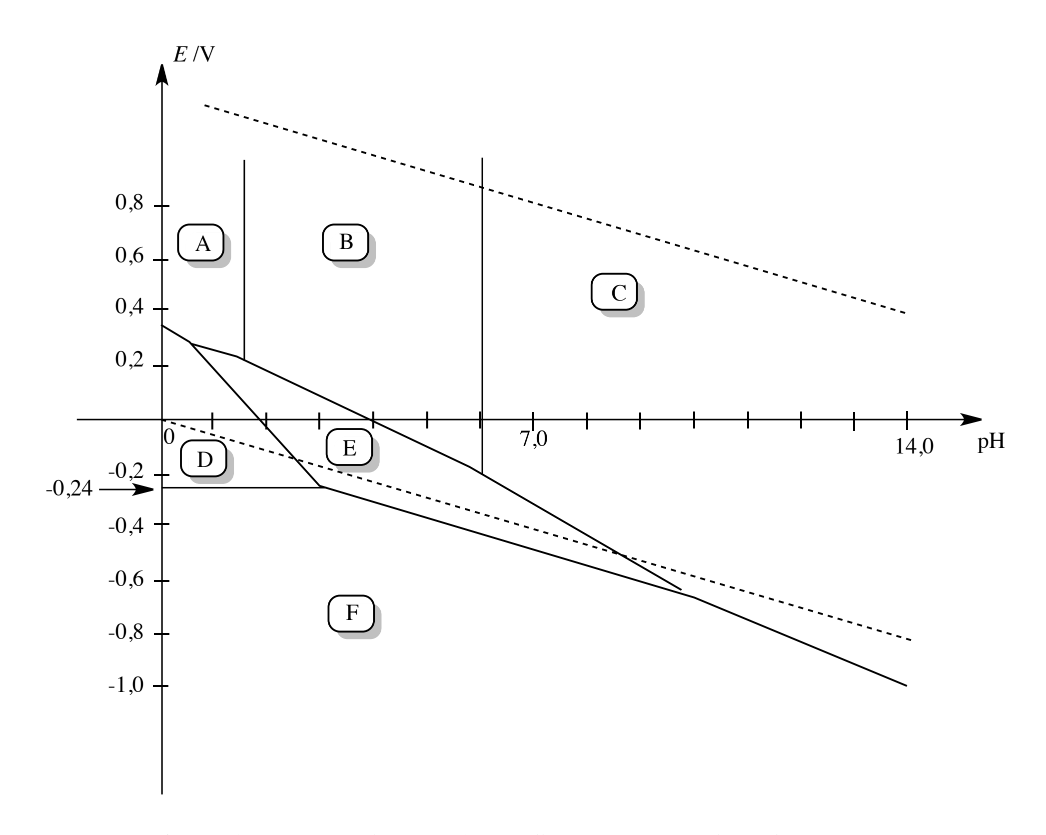
1. Indiquer à quelle zone du diagramme correspondent chacune des espèces du magnésium considérées.

2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg(s) d'après le diagramme potentiel-pH.

3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$(s).

10.2 Diagramme E−pH du molybdène (X-ESPCI) (★★)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s), Mo^{3+}(aq), MoO_2(s), MoO_3(s), $HMoO_4^-$(aq) et MoO_4^{2-}(aq).



Les conventions adoptées pour le tracé de ces diagrammes sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à c_{tot},
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

1. Déterminer le nombre d'oxydation du molybdène dans chacune des espèces prises en compte dans le diagramme.

2. Indiquer pour chacun des domaines (A, B,...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.

3. Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée c_{tot}. Déduire de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion MoO_4^{2-}.

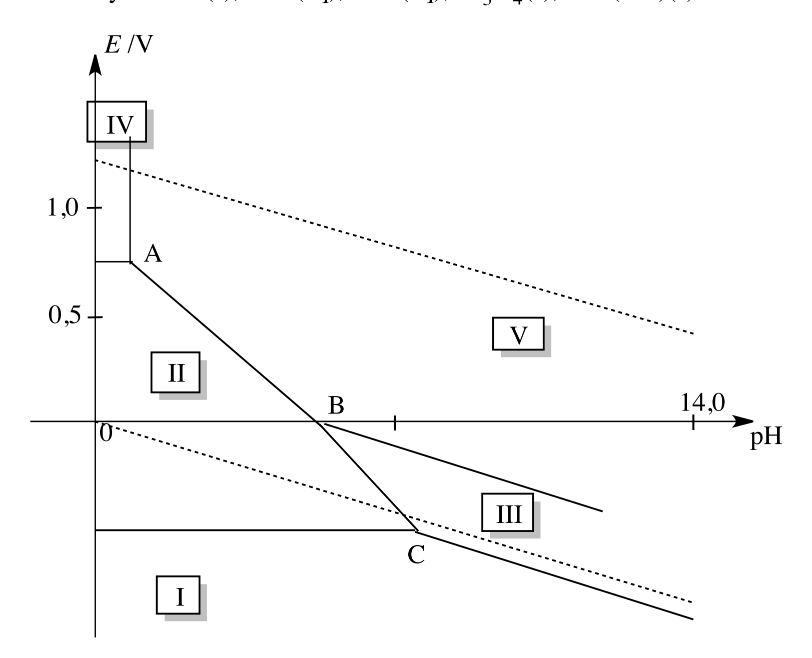
4. Sur le diagramme ont été portées en traits pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.

5. Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée (pas de dioxygène dissous) d'une suspension de dioxyde de molybdène ? Écrire les équations-bilans correspondantes.

Données : Potentiel standard (en V à 298 K) : $E°(Mo^{3+}/Mo) = -0{,}20$ V.

10.3 Stabilité du fer et de ses oxydes en solution aqueuse (CCP) (★)

L'allure du diagramme potentiel-pH du fer est présentée ci-dessous pour une concentration totale en fer dissous de $1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}. À ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau représenté en pointillé. Ce diagramme tient compte des espèces les plus stables du fer et de ses oxydes : Fe(s), Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq), Fe_3O_4(s), FeO(OH)(s).



1. Identifier chacun des domaines de prédominance ou d'existence (repérés I à V sur le diagramme représenté ci-dessus) des espèces du fer prises en compte. Justifier votre réponse à l'aide du nombre d'oxydation de l'élément fer.

2. Déterminer le coefficient directeur des segments de droite (AB) et (BC).

3. Donner les équations des réactions d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique ainsi que par une solution aqueuse basique et aérée (présence de dioxygène dissous).

10.4 Diagramme $E-$pH du zirconium (CCP) (★★)

Nous nous proposons ici d'établir le diagramme E-pH du zirconium Zr, et d'étudier les propriétés du métal Zr(s) en solution aqueuse. Les espèces considérées sont le zirconium métal Zr(s), le cation zirconium Zr^{4+}(aq), la zircone : dioxyde de zirconium ZrO_2(s) et l'anion $HZrO_3^-$(aq).

1. Au nombre d'oxydation +IV, calculer les limites de stabilité en pH de la zircone solide, du côté acide (équilibre avec Zr^{4+}) et du côté basique (équilibre avec $HZrO_3^-$). On considérera que les espèces dissoutes en zirconium sont à la concentration $1{,}0.10^{-6}$ mol·L^{-1}. Schématiser le résultat de ces calculs par un diagramme uniaxe gradué en pH. Notons que le choix

d'une faible concentration de tracé s'explique par le phénomène qui est étudié par ce diagramme : il s'agit d'un phénomène de corrosion qui apporte *a priori* une faible quantité de zirconium en solution.

2. Dans chacun des trois domaines de pH où l'espèce du zirconium (IV) est ainsi définie, écrire l'équilibre entre cette espèce et le métal. Appliquer la loi de NERNST et préciser l'évolution avec le pH de chacun des couples considérés (on ne calculera pas les potentiels standard inconnus). On considérera comme à la question précédente une concentration de $1{,}0.10^{-6}$ mol·L^{-1} pour les espèces dissoutes.

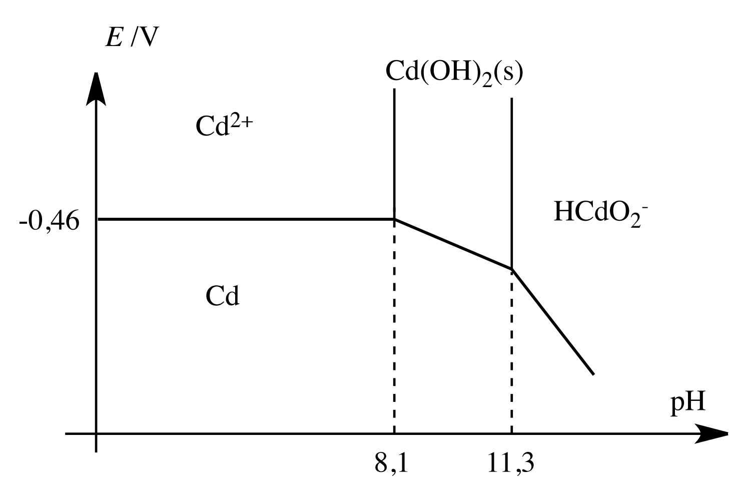
3. Tracer le diagramme potentiel-pH pour cette concentration. Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce stable. Placer la droite correspondant à la réduction de l'eau en dihydrogène (pression partielle en dihydrogène prise égale à 1 bar) et conclure quant à l'éventuelle attaque du zirconium par l'eau.

Données à 298 K : Potentiel standard (à pH = 0) : $E°(Zr^{4+}/Zr) = -1{,}44$ V. Constantes d'équilibre à 298 K :

$$Zr^{4+} + 4\ HO^- = ZrO_2\ (s) + 2\ H_2O \qquad \log K_1 = 55,1$$
$$ZrO_2\ (s) + HO^- = HZrO_3^- \qquad \log K_2 = -4,8$$

10.5 Diagramme potentiel-pH du cadmium (d'après Mines-Ponts) (★)

On fournit à 298 K le diagramme potentiel-pH du cadmium tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $c_{tra} = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} :



1. Déterminer le potentiel standard $E°$ du couple $Cd^{2+}/Cd(s)$ en utilisant à bon escient le diagramme présenté.

2. Calculer le produit de solubilité K_s de $Cd(OH)_2(s)$ et la constante de formation $K°$ de l'espèce $HCdO_2^-$ à partir du solide $Cd(OH)_2(s)$ et des ions hydroxyde HO^-.

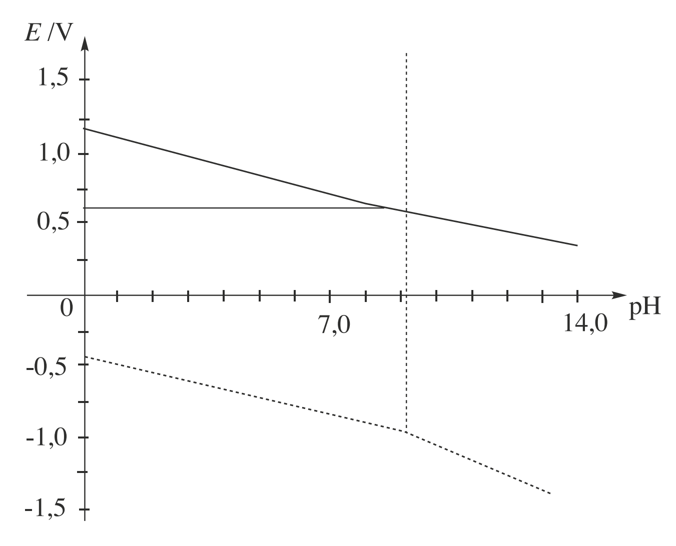
3. Donner l'équation de la droite E_2 séparant le domaine de $Cd(OH)_2(s)$ du domaine de Cd(s) (on n'utilisera pas de méthode de continuité).

4. Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ? Discuter suivant les valeurs du pH.
(on rappelle $E°(H^+/H_2(g)) = 0{,}00$ V à pH = 0 et à 298 K).

10.6 Titrage de l'ion borohydrure (Mines-Ponts) (★★★)

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ a été découvert par SCHLESSINGER en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate ($B(OCH_3)_3$) et l'hydrure de sodium (NaH) vers 260 °C. Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydrure de lithium $LiAlH_4$ le rend plus commode d'emploi. On peut doser en retour les ions BH_4^- par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0 mL de soude 0,1 mol·L^{-1} contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium (KIO_3). Après 10 min de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude 0,1 mol·L^{-1} . On prélève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium (KI, excès), puis on acidifie à pH = 1 avec HCl 2 mol·L^{-1}. Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration 0,100 mol·L^{-1} jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.

1. La figure ci-dessous donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. La reproduire sommairement et indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes. Le diagramme relatif au bore fait intervenir les espèces BH_4^-, H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$, et le diagramme relatif à l'iode fait intervenir les espèces $I_2(aq)$, IO_3^- et I^-.



2. Équilibrer les équations bilan des trois réactions d'oxydoréduction intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.

3. Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

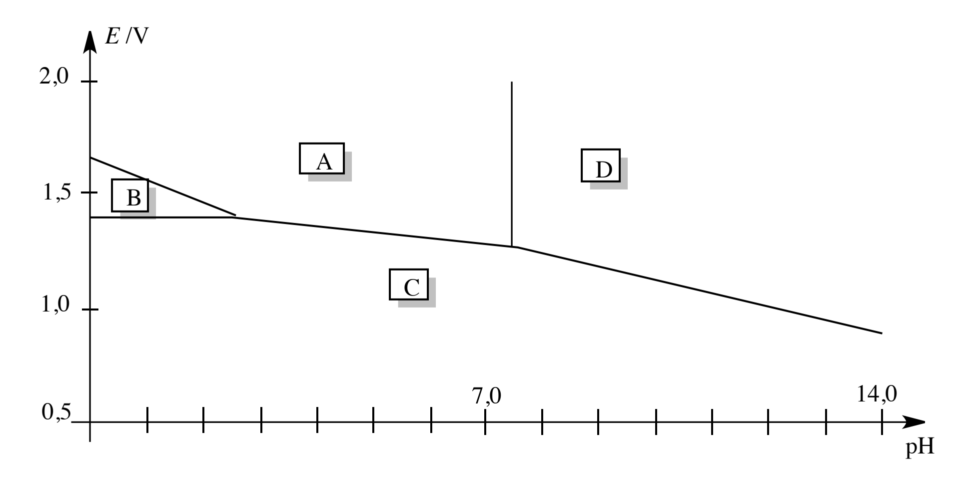
Données : le borohydrure de sodium $NaBH_4$ est un réducteur doux très utilisé en chimie organique, la masse molaire est égale à $M(NaBH_4) = 37{,}8$ g·mol^{-1}. Potentiels standard à 298 K et pH = 0 :

Couple	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$I_2(aq)/I^-$	$IO_3^-/I_2(aq)$
$E°$ / V	0,09	0,62	1,19

APPROFONDIR

10.7 Mélange d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel (d'après CCP) (★)

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de Javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi. Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore Cl_2(aq) peut libérer du dichlore Cl_2(g) gazeux. L'eau de Javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium (Na^+(aq) + Cl^-(aq)) et de l'hypochlorite de sodium (Na^+(aq) + ClO^-(aq)) en quantité équimolaire. Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément chlore est représenté ci-dessous, pour les espèces chimiques HClO(aq), ClO^-(aq), Cl_2(aq) et Cl^-(aq) et pour une concentration de travail c_T = 0,1 mol·L^{-1} en élément chlore.



1. À l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pK_A du couple acido-basique HClO(aq)/ClO^-(aq) et tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?

2. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B, C et D.

3. En utilisant le diagramme E-pH, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ($pH < 2,5$).

4. En s'aidant des deux demi-équations électroniques relatives aux couples A/B et B/C, écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.

5. Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

6. Lorsque $Cl_2(aq)$ se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec $Cl_2(g)$ qui se dégage de la solution. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de Javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de Javel.

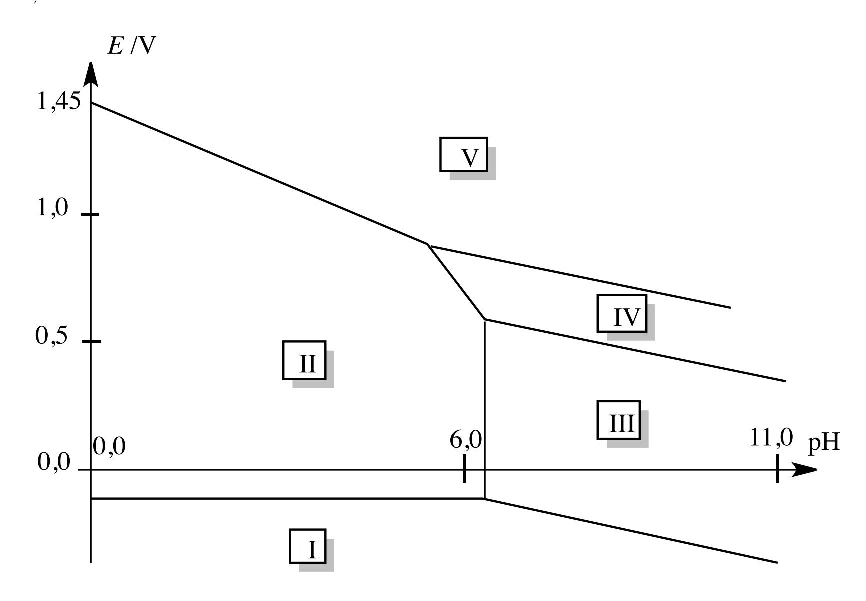
Données à 298 K *:* potentiels standard à $pH = 0$
$E_1^\circ(HClO(aq)/Cl_2(aq)) = 1{,}60$ V ; $E_2^\circ(Cl_2(aq)/Cl^-(aq)) = 1{,}39$ V.

10.8 Diagramme potentiel-pH du plomb (Mines-Ponts) (★)

Données à 298 K : potentiels standard à $pH = 0$

couple	E° / V
$Pb^{2+}(aq)$ / $Pb(s)$	$-0,13$
$O_2(g)$ / H_2O	1,23
$H^+(aq)$ / $H_2(g)$	$0,00$

On donne le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, la concentration de tracé étant de $c_{tra} = 1{,}0$ mol·L^{-1} :



1. Indiquer sur ce diagramme les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $Pb^{2+}(aq)$; $Pb(s)$; $PbO(s)$; $PbO_2(s)$; $Pb_3O_4(s)$.

2. Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} par lecture du diagramme potentiel-pH. Donner l'équation numérique de la frontière entre les espèces PbO_2 et Pb^{2+}.

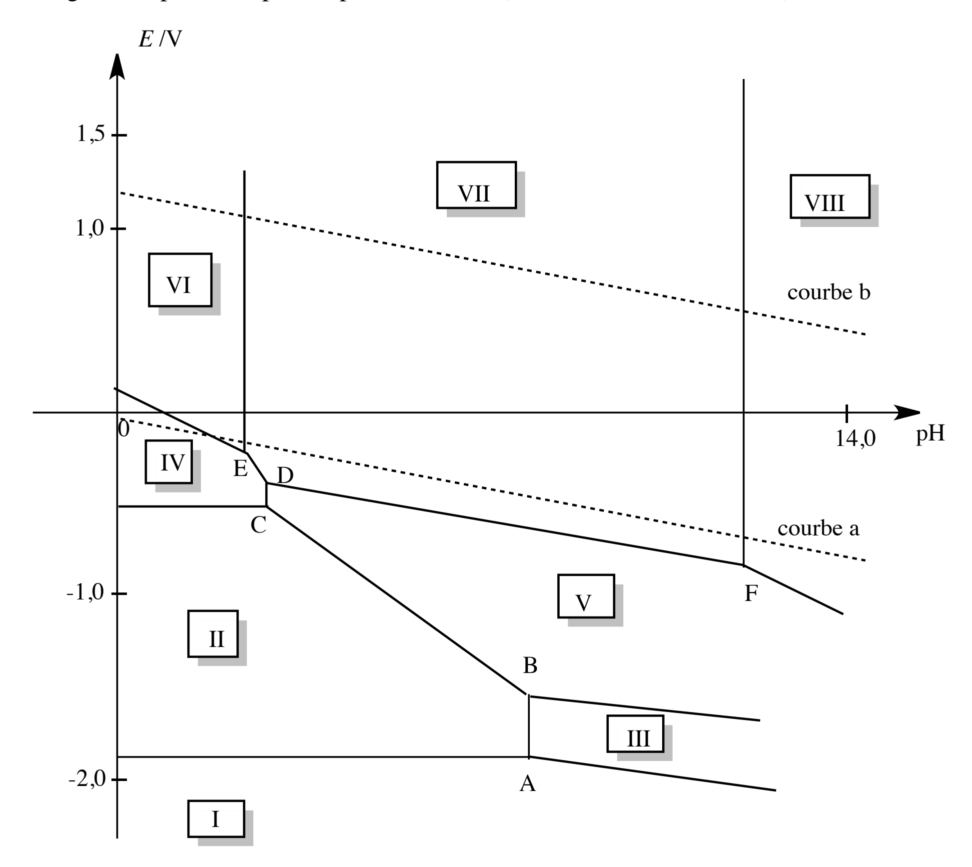
3. Tracer sur le même graphe le diagramme potentiel-pH de l'eau en prenant une pression de tracé $p_{tra} = 1{,}0$ bar.

4. Que peut-ton dire de la stabilité du plomb en solution aqueuse ? Discuter en fonction du pH de la solution.

5. Quelle réaction se produit entre le plomb et le dioxyde de plomb en milieu acide ? Comment nomme-t-on une telle réaction ?

10.9 Diagramme E-pH du titane (E3A) (★★★)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du titane (donné ci-dessous à 298 K) a été tracé :



- pour une concentration totale c de titane dissous par litre de solution (en l'absence de métal)
- pour un pH variant entre 0 et 14
- en ne considérant que les espèces dissoutes suivantes : Ti^{2+}, Ti^{3+}, TiO^{2+}, $HTiO_3^-$
- en ne considérant que les espèces solides : Ti, $Ti(OH)_2$ $Ti(OH)_3$, $TiO(OH)_2$

Les courbes a et b correspondent aux limites du domaine de stabilité de l'eau. Les coordonnées de quelques points remarquables sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C	D	E	F
pH	8,5	8,5	2,67	2,67	2,5	12,0
Potentiel /V	$-1,81$	$-1,42$	$-0,37$	$-0,24$	$-0,20$	$-0,80$

1. Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux courbes a et b.

2. Indiquer dans chacun des domaines numérotés I, II, III, IV, V, VI, VII et VIII, l'espèce stable ou prédominante. Que peut-on dire de l'espèce VII ?

3. Déterminer la concentration c utilisée pour ce tracé.

4. Calculer le produit de solubilité de $Ti(OH)_2(s)$ qui sera noté K_{s2}. Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines I/III et III/V.

5. Retrouver par le calcul les coordonnées de C et E en utilisant les données.

6. Montrer que le titane est instable dans l'eau. Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

Données à 298 K
Produits de solubilité : $K_s(Ti(OH)_3(s)) = 10^{-40}$; $K_s(TiO(OH)_2(s)) = 10^{-29}$.
Potentiels standard : $E°(H^+/H_2(g)) = 0{,}00$ V ; $E°(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23$ V ;
$E°(Ti^{2+}/Ti(s)) = -1{,}63$ V ; $E°(Ti^{3+}/Ti^{2+}) = -0{,}37$ V ; $E°(TiO^{2+}/Ti^{3+}) = 0{,}10$ V.

10.10 Diagramme E-pH de l'uranium (Centrale-Supélec) (★)

Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8. Selon les gisements, la teneur initiale est de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est donc dans un premier temps traité sur place afin d'éviter d'énormes frais de transport. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (450 μm environ) avec addition d'eau.

1. Quel est le degré d'oxydation (nombre d'oxydation) de l'uranium dans UO_2 et UO_3 ?

2. En supposant que la pechblende U_3O_8 est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.

La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium (Na^+,ClO_3^-). En présence d'eau, on travaillera avec les espèces U(s), U^{3+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, $U(OH)_4$(s) et $UO_2(OH)_2$(s). Le diagramme potentiel-pH (pour $c_{tra} = 1{,}0$ mol·L^{-1}) est représenté sur la figure page suivante.

3. a) Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.

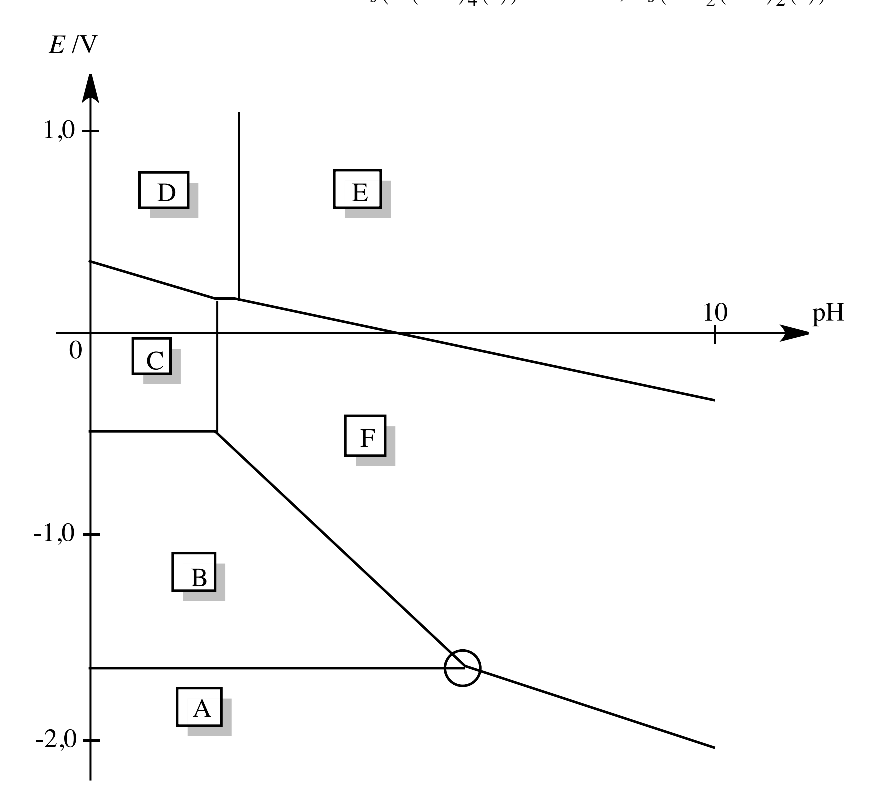
b) Calculer les équations des deux frontières verticales.

c) Déterminer les coefficients directeurs des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.

d) En quoi le point entouré est-il particulier ? Écrire la réaction que subit B au-delà de ce point.

e) Calculer le potentiel du couple ClO_3^-/Cl^- en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
f) Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?
g) Écrire l'équation-bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- en milieu acide.

Données : Potentiel standard à 298 K et pH = 0 : $E°(ClO_3^-/Cl^-) = 1{,}45$ V.
Constantes de solubilité à T =298 K : $K_s(U(OH)_4(s)) = 10^{-49}$; $K_s(UO_2(OH)_2(s)) = 10^{-24}$.



10.11 Méthode de titrage des ions sulfure (Centrale-Supélec) (★★★)

Données : Potentiels standard $E°$ en V à 298 K (à pH = 0) : O_2/H_2O : 1,23 ; I_3^-/I^- : 0,54 ; IO_3^-/I_3^- : 1,17 ; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: 0,09. Le diagramme E-pH du soufre est fourni ci-dessous. On a pris en compte les espèces suivantes : S(solide), HSO_4^-, SO_4^{2-}, $H_2.S$, HS^- et S^{2-}. Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

1. Identifier dans le graphe chacune des espèces repérées par les lettres A, B,. . . F.

2. Retrouver le coefficient directeur théorique de la frontière entre les espèces D et F.

3. On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée (pas de dioxygène dissous), puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée.

4. On laisse à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S. On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

On se propose désormais d'étudier le diagramme E-pH de l'iode. On prendra uniquement en compte les espèces suivantes : I_3^-, I^- et IO_3^-.

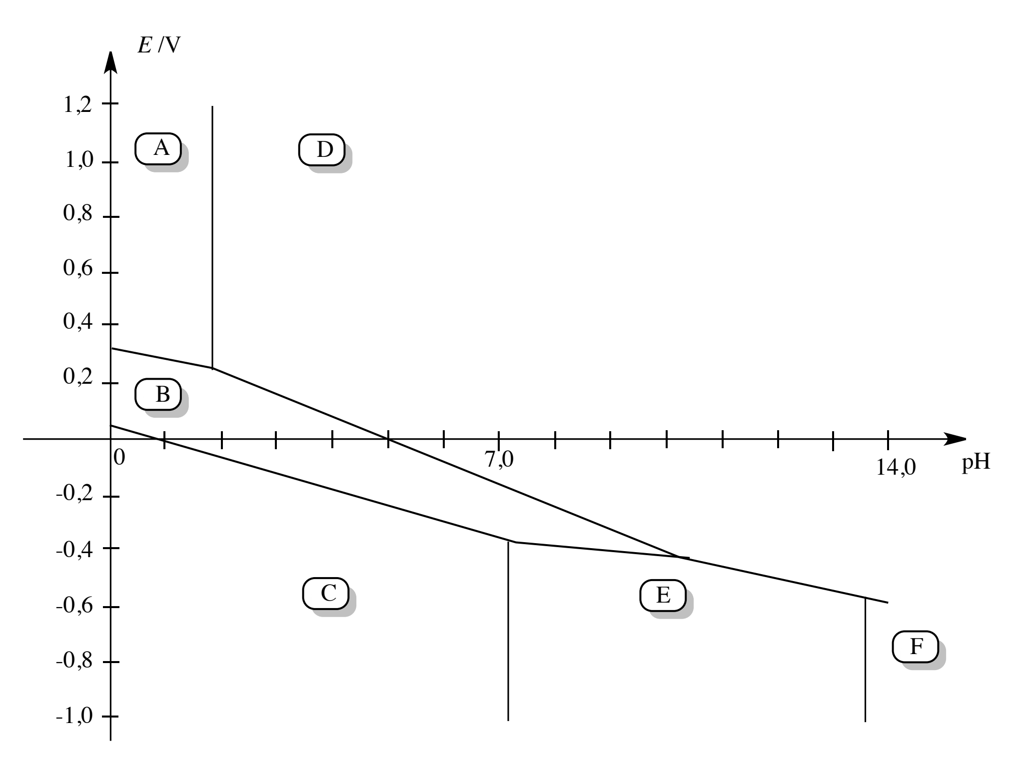
5. Tracer ce diagramme E-pH en le superposant à celui fourni à la figure donnée. La convention suivante est adoptée : sur une frontière la concentration de chaque espèce est prise égale à $1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1}.

On lit le protocole suivant :

- 1re étape : dans 20,0 mL d'une solution de diiode à 0,1 mol·L^{-1} dans KI en excès on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium à 2 mol·L^{-1}.
- 2e étape : on introduit 20,0 mL d'une solution de sulfure de sodium Na_2S à titrer (de concentration approximative 10^{-2} mol·L^{-1}). On chauffe légèrement pendant dix minutes, tout en agitant.
- 3e étape : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.
- 4e étape : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1{,}0.10^{-1}$ mol·L^{-1} ; Le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.

6. Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes E-pH et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équations-bilans.

7. En déduire la concentration de la solution en sulfure.



CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.C ; 3.B ; 4.A ; 5.B ; 6.B ; 7.A ; 8.A.

10.1 Diagramme $E-$pH du magnésium

1. Le domaine 1 correspond au domaine d'existence de Mg(s), le domaine 2 correspond au domaine de Mg^{2+} et le domaine 3 au domaine de $Mg(OH_2(s)$. En effet, plus le potentiel augmente plus on rencontre des espèces oxydées (nombre d'oxydation du magnésium égal à +II pour Mg^{2+} et $Mg(OH_2(s)$ et nombre d'oxydation du magnésium égal à 0 pour Mg(s)). Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique (hydroxydes, oxydes, complexes anioniques du ligand HO^-, bases conjuguées).

2. La droite frontière entre les domaines Mg(s) et Mg^{2+} s'écrit :

$$E = E^\circ\left(Mg^{2+}/Mg(s)\right) + \frac{0,06}{2}\log\left([Mg^{2+}]\right) = E^\circ(Mg^{2+}/Mg(s)) + \frac{0,06}{2}\log(c_{tr}) \text{ / V.}$$

Application numérique : $E^\circ(Mg^{2+}/Mg(s)) = -2,42 - 0,03\log(10^{-2}) = -2{,}36$ V.

3. La droite frontière entre les domaines Mg^{2+} et $Mg(OH_2(s)$ correspond à l'apparition de l'hydroxyde solide :

$$K_s = [Mg^{2+}][HO^-]^2 = c_{tr} \times \omega^2.$$

Application numérique : $K_s = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}\right)^2 = 10^{-11}$.

10.2 Diagramme $E-$pH du molybdène

1. Le nombre d'oxydation du molybdène est égal à 0 dans Mo(s), +III dans Mo^{3+}, +IV dans $MoO_2(s)$, +VI dans $MoO_3(s)$, $HMoO_4^-(aq)$ et $MoO_4^{2-}(aq)$.

2. Il convient ici de remarquer que l'anion $HMoO_4^-$ s'écrit en réalité $MoO_3\,(OH)^-$. Il s'agit d'un anion basique associé à l'espèce acide MoO_3 (ou encore MoO_3, H_2O). De la même façon, l'anion MoO_4^{2-} est la base conjuguée de l'espèce acide $HMoO_4^-$. Ces remarques permettent d'attribuer les différents domaines du diagramme : A : MoO_3 ; B : $HMoO_4^-$; C : MoO_4^{2-} ; D : Mo^{3+} ; E : MoO_2 et F : Mo. Les domaines associés à des espèces solides (Mo, MoO_2 et MoO_3) sont des domaines d'existence tandis que les domaines associés à des espèces dissoutes ($HMoO_4^-$, MoO_4^{2-} et Mo^{3+}) sont des domaines de prédominance.

3. Nous considérons la frontière entre les domaines F et D. L'équation du potentiel frontière est donnée par :

$$E = E^\circ(Mo^{3+}/Mo) + \frac{0,06}{3}\log\left([Mo^{3+}]\right) = E^\circ\left(Mo^{3+}/Mo\right) + 0,02\log(c_{tot}) = -0{,}24 \text{ V.}$$

Ainsi $c_{tot} = 1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

Pour un nombre d'oxydation identique, nous lisons horizontalement que la frontière verticale entre les domaines B et C ($HMoO_4^-$ et MoO_4^{2-}) se situe en pH = $pK_A(HMoO_4^-/MoO_4^{2-}) = 6,0$.

4. Les équations engagées s'écrivent en admettant une pression de tracé égale à 1 bar :

$$E = E^\circ(O_2(g)/H_2O) - 0{,}06\text{pH / V} \quad \text{et} \quad E = E^\circ(H_2O/H_2(g)) - 0{,}06\text{pH / V}.$$

5. MoO_2 est instable en milieu basique (pas de domaine de stabilité). Il se dismute en Mo et MoO_4^{2-} selon l'équation-bilan :

$$3\ MoO_2\ (s) \quad + \quad 4\ HO^- \quad = \quad Mo\ (s) \quad + \quad 2\ MoO_4^{2-} \quad + \quad 2\ H_2O.$$

Le molybdène formé pourra ultérieurement s'oxyder selon l'équation-bilan :

$$Mo\ (s) \quad + \quad 2\ H_2O \quad + \quad 2\ HO^- \quad = \quad MoO_4^{2-} \quad + \quad 3\ H_2(g).$$

10.3 Stabilité du fer et de ses oxydes en solution aqueuse

1. Plus le nombre d'oxydation augmente, plus le domaine de stabilité de l'espèce est haut dans le diagramme. Plus le pH augmente, plus on rencontre des hydroxydes (ou des oxydes) stables en milieu basique. Domaine I : Fe(s) ; domaine II : Fe^{2+} ; domaine III : Fe_3O_4(s) ; domaine IV : Fe^{3+} ; domaine V : FeOOH(s).

2. Droite (AB) : frontière FeOOH/Fe^{2+} :

$$FeOOH \quad + \quad 3\ H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Fe^{2+} \quad + \quad 2\ H_2O$$

$E = E^\circ(FeOOH/Fe^{2+}) + 0{,}06\log\left(\dfrac{h^3}{[Fe^{2+}]}\right) = Cte - 0{,}18\text{pH / V}$. Coefficient directeur $= -0{,}18$ V.

Droite (BC) : frontière Fe_3O_4/Fe^{2+} :

$$Fe_3O_4 \quad + \quad 8\ H^+ \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad 3\ Fe^{2+} \quad + \quad 4\ H_2O$$

$E = E^\circ(Fe_3O_4/Fe^{2+}) + 0{,}03\log(\dfrac{h^8}{[Fe^{2+}]^3}) = Cte - 0{,}24\text{pH / V}$. Coefficient directeur $= -0{,}24$ V.

3. Solution aqueuse basique : Fe est transformé en Fe_3O_4 :

$$3\ Fe(s) \quad + \quad 4\ H_2O \quad = \quad Fe_3O_4\ (s) \quad + \quad 4\ H_2(g).$$

Solution aqueuse basique aérée (présence de O_2(g)) : Fe est transformé en Fe_3O_4, lui-même transformé en FeOOH :

$$4\ Fe(s) \quad + \quad 2\ H_2O \quad + \quad 3\ O_2(g) \quad = \quad 4\ FeOOH(s).$$

10.4 Diagramme E-pH du zirconium

1. Considérons une solution acide contenant l'ion Zr^{4+} dont le pH augmente par ajout d'une solution contenant des ions HO^-. Déterminons les limites d'existence du solide ZrO_2(s). À la limite (acide) d'apparition du solide :

$$K_1 = 10^{55{,}1} = \frac{h^4}{[Zr^{4+}]K_e^4}$$

et donc $h = 1{,}9.10^{-2}$ mol·L^{-1} et pH $= 1{,}7$. Lors de l'ajout d'un excès d'ions HO^-, on provoque la redissolution du solide formé selon l'équation de constante d'équilibre K_2. À la limite basique de disparition du solide :

$$K_2 = 10^{-4{,}8} = \frac{[HZrO_3^-]h}{K_e}$$

et donc en prenant $[HZrO_3^-] = 1{,}0.10^{-6}$ mol·L^{-1}, il vient $h = 1{,}6.10^{-13}$ mol·L^{-1} et pH $= 12{,}8$. Le diagramme d'existence est présenté ci-dessous.

Zr^{4+} majoritaire — solution limpide | 1,7 | ZrO_2(s) existe | 12,8 | $HZrO_3^-$ majoritaire — solution limpide → pH

2. Pour un pH inférieur à 1,7 nous considérons le couple Zr^{4+}/Zr dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$Zr^{4+} \quad + \quad 4\ e^- \quad = \quad Zr(s).$$

Le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) s'écrit :

$$E \ = E^\circ(Zr^{4+}/Zr) + \frac{0,06}{4}\log([Zr^{4+}]) = -1,53\ V.$$

Pour un pH compris entre 1,7 et 12,8 nous considérons le couple ZrO_2/Zr dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$ZrO_2\ (s) \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 4\ e^- \quad = \quad Zr(s) \quad + \quad 2\ H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) s'écrit :

$$E \ = E^\circ(ZrO_2/Zr) + \frac{0,06}{4}\log h^4 = E^\circ(ZrO_2/Zr) - 0,06\text{pH / V}.$$

La constante $E^\circ(ZrO_2/Zr)$ peut être déterminée par continuité du potentiel en $pH = 1,7$. Il vient alors :

$$E = -1,43 - 0,06\text{pH / V}.$$

Pour un pH supérieur à 12,8 nous considérons le couple $HZrO_3^-/Zr$ dont la demi-équation d'oxydoréduction prend la forme :

$$HZrO_3^- \quad + \quad 5\ H^+ \quad + \quad 4\ e^- \quad = \quad Zr(s) \quad + \quad 3\ H_2O.$$

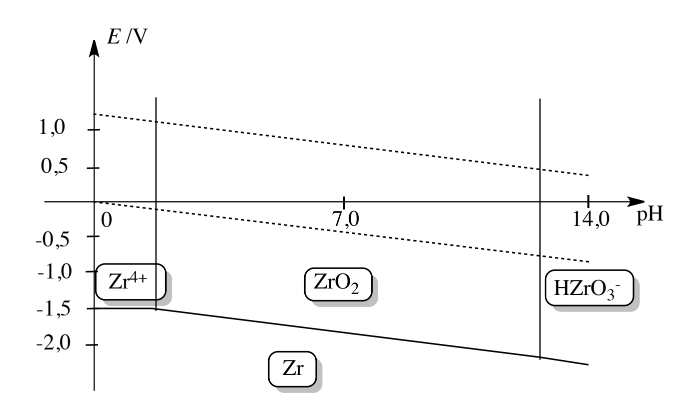
Le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(HZrO_3^-/Zr) + \frac{0,06}{4}\log(h^5[HZrO_3^-]) \\ &= E^\circ(HZrO_3^-/Zr) + \frac{0,06}{4}\log([HZrO_3^-]) - 0,075\text{pH / V}. \end{aligned}$$

La constante $E^\circ(HZrO_3^-/Zr) + \frac{0,06}{4}\log([HZrO_3^-])$ peut être déterminée par continuité du potentiel en $pH = 12,8$. Il vient :

$$E = -1,24 - 0,075\text{pH / V}.$$

3. Le résultat obtenu est présenté ci-dessous. Les droites pointillées représentent le diagramme potentiel-pH de l'eau.



Le zirconium ne possède pas de domaine commun de stabilité avec l'eau : l'eau attaque donc le zirconium (Zr est oxydé en Zr^{4+}, ZrO_2 ou $HZrO_3^-$ suivant le pH tandis que l'eau est réduite en dihydrogène). Cette conclusion est un résultat thermodynamique, elle ne tient pas compte des aspects cinétiques de la réaction.

10.5 Diagramme potentiel-pH du cadmium

1. La droite frontière entre les domaines Cd(s) et Cd^{2+} s'écrit :

$$E = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) + \frac{0,06}{2}\log([\text{Cd}^{2+}]) = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) + \frac{0,06}{2}\log(c_{\text{tra}}) \text{ / V.}$$

Application numérique : $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) = -0,46 - 0,03\log(10^{-2}) = -0,40$ V.

2. La droite frontière entre les domaines Cd^{2+} et $Cd(OH)_2$(s) correspond à l'apparition de l'hydroxyde solide :

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c_{tra} \times \omega^2.$$

Application numérique : $K_s = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-8,1}}\right)^2 = 1,6.10^{-14}$. La droite frontière entre les domaines $Cd(OH)_2$(s) et $HCdO_2^-$ correspond à la disparition de l'hydroxyde solide selon la réaction :

$$\text{Cd(OH)}_2\text{ (s)} \quad + \quad \text{HO}^- \quad = \quad \text{HCdO}_2^- \quad + \quad \text{H}_2\text{O}.$$

Il vient donc :

$$K^\circ = \frac{c_{\text{tra}}}{\omega}.$$

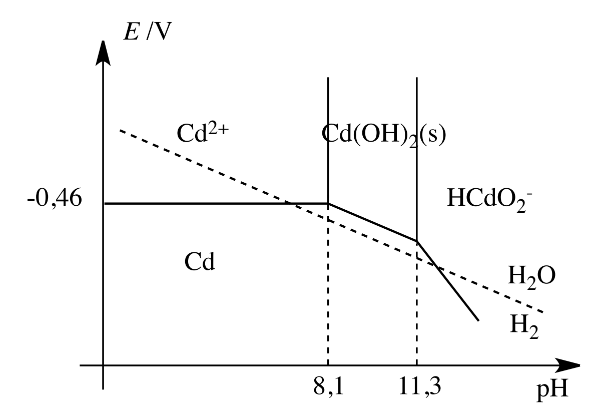
Application numérique : $K^\circ = \dfrac{10^{-2} \times 10^{-11,3}}{10^{-14}} = 5,0.$

3. Le potentiel E_2 s'exprime par :

$$\begin{aligned} E_2 &= E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) + \frac{0,06}{2}\log([\text{Cd}^{2+}]) = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) + \frac{0,06}{2}\log(\frac{K_s}{\omega^2}) \\ &= E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(s)}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right) - 0,06\text{pH / V.} \end{aligned}$$

Application numérique : $E_2 = 0,03 - 0,06\text{pH}$ / V.

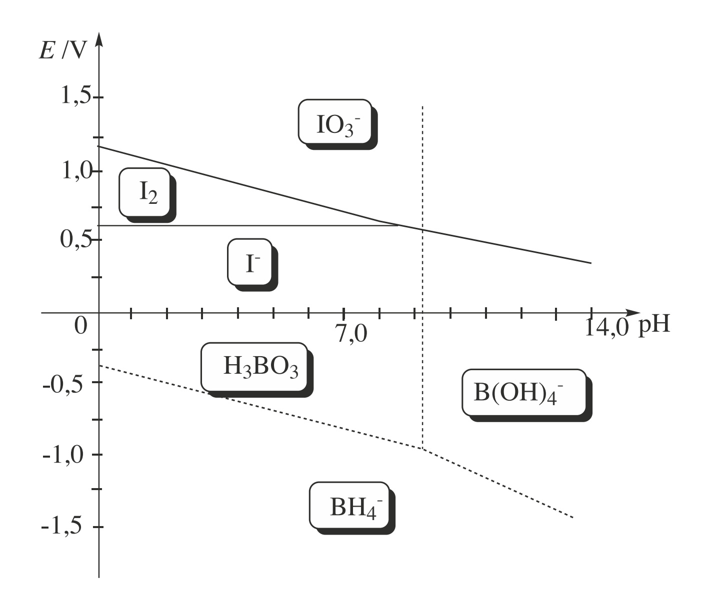
4. On doit superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du cadmium, en particulier la frontière d'équation $E = 0,00 - 0,06\text{pH}$ / V (couple H_2O/ H_2(g)). Ce travail est réalisé ci-dessous.



Dans une large gamme de pH (acide et basique) la cadmium et l'eau n'ont pas de domaine commun de stabilité. Le cadmium est oxydé par l'eau (en ions Cd^{2+} ou $HCdO_2^-$ suivant le pH) tandis que l'eau est réduite en dihydrogène gazeux.

10.6 Titrage de l'ion borohydrure

1. Le diagramme est reproduit ci-dessous :



2. Une première réaction est l'oxydation des ions borohydrure par les ions iodate en ions $B(OH)_4^-$ et I^- (les deux espèces réactives n'ont pas de domaine commun de stabilité sur le diagramme de la question précédente) :

$$IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- = I^- + 3\,H_2O$$
$$BH_4^- + 3\,H_2O = B(OH)_4^- + 8\,H^+ + 8\,e^-$$

dont la combinaison fournit le bilan :

$$4\ IO_3^- \quad + \quad 3\ BH_4^- \quad = \quad 4\ I^- \quad + \quad 3\ B(OH)_4^-$$

Après retour en milieu acide, une deuxième réaction est observée : il s'agit de la médiamutation du mélange iodate-iodure en diiode.

$$2\ IO_3^- \quad + \quad 12\ H^+ \quad + \quad 10\ e^- \quad = \quad I_2 \quad + \quad 6\ H_2O$$
$$2\ I^- \quad = \quad I_2 \quad + \quad 2\ e^-$$

dont la combinaison fournit le bilan :

$$IO_3^- \quad + \quad 6\ H^+ \quad + \quad 5\ I^- \quad = \quad 3\ I_2 \quad + \quad 3\ H_2O$$

Le diiode est enfin titré par les ions thiosulfate selon la réaction suivante.

$$I_2 \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad 2\ I^-$$
$$2\ S_2O_3^{2-} \quad = \quad S_4O_6^{2-} \quad + \quad 2\ e^-$$

dont la combinaison fournit le bilan :

$$I_2 \quad + \quad 2\ S_2O_3^{2-} \quad = \quad 2\ I^- \quad + \quad S_4O_6^{2-}.$$

3. Le diiode est titré par les ions thiosulfate. À l'équivalence du titrage :
$2n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}} = 0,100.21.10^{-3} = 2{,}10.10^{-3}$ mol et $n(I_2) = 1{,}05.10^{-3}$ mol.
La quantité de diiode apparu permet d'estimer la quantité en ions iodate présents avant retour en milieu acide dans 10 mL de solution : $n(IO_3^-) = \dfrac{1,05.10^{-3}}{3} = 3{,}50.10^{-4}$ mol. Un volume de 100 mL de solution contenait donc $3{,}50.10^{-3}$ mol. Comme il a été introduit 10.10^{-3} mol, nous estimons la quantité de matière en ions iodate consommés :

$$n(IO_3^-)_{\text{consommé}} = 6{,}50.10^{-3}\ \text{mol}.$$

Le nombre de moles en ions borohydures est par conséquent :

$$n(BH_4^-) = 0,75.n(IO_3^-)_{\text{consommé}} = 4{,}88.10^{-3}\ \text{mol}.$$

La masse de borohydrure de sodium pur contenu dans 0,189 g est égale à :
$4,88.10^{-3}M(NaBH_4) = 0{,}184$ g, soit une pureté de 97 % approximativement.

10.7 Mélange d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel

1. La frontière verticale entre les domaines A et D correspond à une situation pour laquelle les espèces HClO etClO^- sont en mélange équimolaire. Il vient alors :

$$pH = pK_A(HClO/ClO^-).$$

Nous lisons approximativement $pK_A(HClO/ClO^-) = 7,5$. Le diagramme de prédominance gradué en pH laisse apparaître deux zones :

- pour $pH<pK_A(HClO/ClO^-)$, on observe $[HClO] > [ClO^-]$ (prédominance de la forme acide)
- pour $pH>pK_A(HClO/ClO^-)$, on observe $[HClO] < [ClO^-]$ (prédominance de la forme basique).

2. Le nombre d'oxydation du chlore est égal à 0 dans Cl_2, $-$I dans Cl^- et $+$I dans HClO ou ClO^-. Plus le potentiel augmente, plus on rencontre des formes oxydées. Pour le nombre d'oxydation $+$I, ClO^- est la forme basique tandis que HClO est la forme acide. Nous attribuons donc les domaines : A (HClO), B(Cl_2), C(Cl^-) et D(ClO^-).
3. Dans la zone de pH indiquée, on observe $E(\text{A/B}) > E(\text{B/C})$. Une réaction de médiamutation est possible entre les espèces A et C (HClO et Cl^-), elle conduit à la formation de l'espèce B (le dichlore).
4. Les demi-équations s'écrivent :

$$2\,\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\,\text{e}^-$$
$$2\,\text{HClO} + 2\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

La combinaison de ces demi-équations (et une division par 2) fournit le bilan :

$$\text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ = \text{Cl}_2\ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}.$$

5. La réaction est une médiamutation : deux nombres d'oxydation d'un même élément chimique réagissent pour former un nombre d'oxydation intermédiaire. La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K^\circ = \frac{[\text{Cl}_2\ (\text{aq})]}{h[\text{HClO}][\text{Cl}^-]}.$$

L'équilibre chimique est traduit par l'égalité des potentiels de NERNST :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[\text{Cl}_2\ (\text{aq})]}{[\text{Cl}^-]^2}\right) = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[\text{HClO}]^2h^2}{[\text{Cl}_2\ (\text{aq})]}\right)$$

qui fournit après réorganisation :

$$\frac{0,06}{2}\log(K^\circ)^2 = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-).$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{3,5}$.
6. Le mélange d'eau de Javel avec un acide conduit à un dégagement dangereux de dichlore, ce qui rend la consigne de sécurité indispensable.

10.8 Diagramme potentiel-pH du plomb

1. Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce Pb_3O_4 est de 8/3. Le cristal de Pb_3O_4 contient des ions Pb^{2+} et des ions Pb^{4+}. Le tableau de répartition des espèces est rempli du bas vers le haut en nombre d'oxydation croissant, et en plaçant les oxydes basiques à droite (pH élevés). Ainsi le domaine I correspond à Pb, le domaine II correspond à Pb^{2+}, le domaine III correspond à PbO, le domaine IV correspond à Pb_3O_4 et le domaine V correspond à PbO_2.
2. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple PbO_2/Pb^{2+} s'écrit :

$$\text{PbO}_2\ (\text{s}) + 4\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

Le potentiel de NERNST s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{h^4}{[\text{Pb}^{2+}]}\right) \\ &= E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - \frac{0,06}{2}\log(c_{tra}) - 0,12\text{pH / V}. \end{aligned}$$

Pour un pH égal à zéro, le diagramme fournit un potentiel de 1,45 V, et par conséquent :

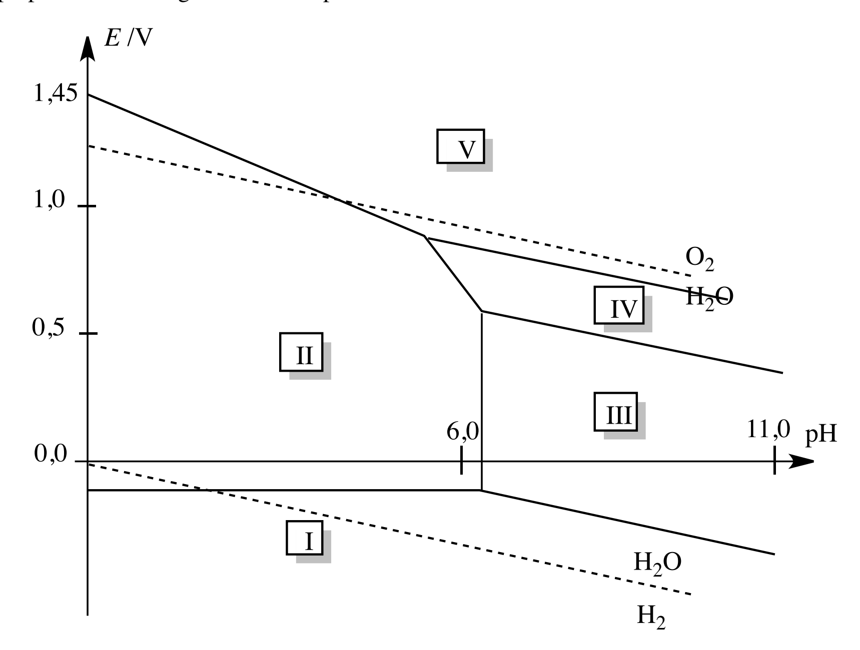
$$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1{,}45 \text{ V}.$$

L'*équation numérique* de la frontière est donc : $E = 1,45 - 0,12\text{pH}$ / V.

3. Dans les conditions évoquées, les frontières relatives aux couples O_2(g)/H_2O et H_2O/H_2(g) s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} E &= 0,00 - 0,06\text{pH} \text{ / V} \\ E &= 1,23 - 0,06\text{pH} \text{ / V.} \end{aligned}$$

La superposition des diagrammes est représentée ci-dessous.



4. Le diagramme montre que le plomb est instable dans l'eau pour un pH inférieur à celui du point d'intersection de la droite $E = 0,00 - 0,06\text{pH}$ et de l'horizontale frontière entre les domaines des espèces Pb et Pb^{2+}. L'équation de cette droite est donnée par le potentiel de NERNST relatif au couple Pb^{2+}/Pb, de demi-équation :

$$\text{Pb}^{2+} \quad + \quad 2\ e^- \quad = \quad \text{Pb(s)}\cdot$$

Le potentiel s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,06}{2}\log([\text{Pb}^{2+}]) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,06}{2}\log(c_{tra}) \\ &= -0{,}13 \text{ V.} \end{aligned}$$

Le point d'intersection avec la droite d'équation $E = 0,00 - 0,06\text{pH}$ est rencontré en pH $= 2,2$. Pour pH $< 2,2$ le plomb est *a priori* instable et réagit avec l'eau (domaines de stabilité disjoints) selon la réaction :

$$\text{Pb (s)} \quad + \quad 2\ \text{H}^+ \quad = \quad \text{Pb}^{2+} \quad + \quad \text{H}_2\ (\text{g}).$$

Pour $pH > 2,2$ le plomb est stable en solution aqueuse.
5. Le plomb et le dioxyde de plomb ont des domaines de stabilité disjoints et réagissent pour former, en milieu acide, des ions Pb^{2+} suivant la réaction d'équation-bilan :

$$Pb\,(s) \quad + \quad PbO_2\,(s) \quad + \quad 4\,H^+ \quad = \quad 2\,Pb^{2+} \quad + \quad 2\,H_2O.$$

Il y a transformation du plomb de nombres d'oxydation 0 et +IV en plomb de nombre d'oxydation intermédiaire +II. C'est une réaction de médiamutation.

10.9 Diagramme E−pH du titane

1. Courbe *a* : couple $H_2O/H_2(g)$:

$$2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad H_2\,(g).$$

Courbe *b* : couple $O_2(g)/H_2O$:

$$O_2\,(g) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad 4\,e^- \quad = \quad 2\,H_2O.$$

2. Plus on monte dans le diagramme, plus les espèces sont oxydées ; plus on se déplace vers la droite, plus on rencontre des espèces basiques. On détermine le nombre d'oxydation du titane dans les différentes espèces. Ti^{2+} : II ; Ti^{3+} : III ; TiO^{2+} : IV ; $HTiO_3^-$: IV ; Ti : 0 ; $Ti(OH)_2$: II ; $Ti(OH)_3$: III ; $TiO(OH)_2$: IV. Entre $TiO(OH)_2$ et $HTiO_3^-$, l'espèce la plus acide est $TiO(OH)_2$:

$$TiO(OH)_2 \quad = \quad HTiO_3^- \quad + \quad H^+.$$

Il n 'y alors aucune difficulté pour attribuer les domaines : Domaine I : Ti ; domaine II : Ti^{2+} ; domaine III : $Ti(OH)_2$. ; domaine IV : Ti^{3+} ; domaine V : $Ti(OH)_3$; domaine VI : TiO^{2+} ; domaine VII : $TiO(OH)_2$; domaine VIII : $HTiO_3^-$. Domaine VII : $TiO(OH)_2$ est un *hydroxyde amphotère*.
3. On choisit la frontière entre les domaines I et II : $E = -1{,}81$ V. Or :

$$E = E^\circ(Ti^{2+}/Ti) + 0,03\log(c).$$

Ainsi $c = 1{,}0.10^{-6}$ mol·L^{-1}.
4. À l'apparition de $Ti(OH)_2(s)$:

$$K_{s2} = c[HO^-]^2 \qquad \text{et pH } = 8,5.$$

Ainsi $K_{s2} = 10^{-17}$.
Frontière domaine I/domaine III :

$$Ti(OH)_2\,(s) \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad = \quad Ti\,(s) \quad + \quad 2\,H_2O$$

$E = E^\circ(Ti(OH)_2/Ti) + 0,03\log h^2 = Cte - 0,06\text{pH}$ / V.
Frontière domaine III/domaine V :

$$Ti(OH)_3\,(s) \quad + \quad H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Ti(OH)_2\,(s) \quad + \quad H_2O$$

$E = E^\circ(Ti(OH)_3/Ti(OH)_2) + 0,06\log h = Cte - 0,06\text{pH}$ / V. Les deux droites sont parallèles (même coefficient directeur).
5. Au point C, il y a apparition de $Ti(OH)_3(s)$:

$$K_s = 10^{-40} = c[HO^-]^3$$

qui permet un calcul de [HO⁻] et donc du pH. *Application numérique* : pH $= 2,7$. Pour obtenir l'ordonnée du point C, nous indiquons que C appartient à la frontière entre les domaines II et IV :

$$E = E^{\circ}(Ti^{3+}/Ti^{2+}) = -0{,}37 \text{ V}.$$

Le point C a pour coordonnées (2,7 ; $-0,37$). Au point E, il y a apparition de $TiO(OH)_2$(s) :

$$K_s = 10^{-29} = c[HO^-]^2$$

qui permet un calcul de $[HO^-]$ et donc du pH : *application numérique* : pH $= 2,5$. Pour obtenir l'ordonnée du point E, nous indiquons que E appartient à la frontière entre les domaines IV et VI :

$$TiO^{2+} \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad Ti^{3+} \quad + \quad H_2O$$

et $E = E^{\circ}(TiO^{2+}/Ti^{3+}) - 0,12\text{pH}$ / V. *Application numérique* : $E = -0{,}20$ V. Le point E a pour coordonnées (2,5 ; $-0,20$).

6. Il n'existe pas de domaine commun de stabilité de Ti(s) et de l'eau. Ainsi le titane solide est instable, il réagit avec l'eau en s'oxydant. Les espèces stables ont une zone commune de stabilité avec l'eau, il s'agit de Ti^{3+} (en milieu acide), TiO^{2+}, $TiO(OH)_2$(s) et $HTiO_3^-$.

10.10 Diagramme E–pH de l'uranium

1. Dans UO_2 l'uranium est au nombre d'oxydation +IV, dans UO_3 l'uranium est au nombre d'oxydation +VI.

2. La pechblende peut être envisagée comme l'association $2UO_3$+UO_2.

3. a) Les domaines d'existence concernent les formes solides, les domaines de prédominance les formes solubles. Le tableau de répartition des espèces est rempli du bas vers le haut en nombre d'oxydation croissant, et en plaçant les oxydes et hydroxydes basiques à droite (pH élevés). Le nombre d'oxydation de l'uranium dans les espèces U(s), U^{3+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, $U(OH)_4$(s) et $UO_2(OH)_2$(s) vaut respectivement 0, +III, +IV, +VI, +IV et +VI. Nous attribuons donc les domaines A, B, C, D, E et F respectivement aux espèces U(s), U^{3+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, $UO_2(OH)_2$(s) et $U(OH)_4$(s).

b) À la frontière entre les domaines C et F, il y a apparition de $U(OH)_4$(s) :

$$K_s(U(OH)_4(s)) = [U^{4+}][HO^-]^4 = c_{tra} \times \omega^4.$$

Application numérique : $\omega = 10^{-12,25}$ et pH $= 1,75$. À la frontière entre les domaines D et E, il y a apparition de $UO_2(OH)_2$(s) :

$$K_s(UO_2(OH)_2\ (s)) = [UO_2^{2+}][HO^-]^2 = c_{tra} \times \omega^2.$$

Application numérique : $\omega = 10^{-12}$ et pH $= 2,0$.

c) Frontière séparant les domaines B et F : le couple oxydant-réducteur engagé est $U(OH)_4(s)/U^{3+}$. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$U(OH)_4\ (s) \quad + \quad 4\,H^+ \quad + \quad e^- \quad = \quad U^{3+} \quad + \quad 4\,H_2O$$

et le potentiel d'équilibre prend la forme :

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}(U(OH)_4(s)/U^{3+}) + 0,06\log\left(\frac{h^4}{[U^{3+}]}\right) \\ &= E^{\circ}(U(OH)_4(s)/U^{3+}) - 0,06\log(c_{tra}) - 0,24\text{pH} \text{ / V}. \end{aligned}$$

Le coefficient directeur de la droite est égal à $-0{,}24$ V.

Frontière séparant les domaines A et F : le couple oxydant-réducteur engagé est $U(OH)_4(s)/U(s)$. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$U(OH)_4\ (s) \quad + \quad 4\ H^+ \quad + \quad 4\ e^- \quad = \quad U\ (s) \quad + \quad 4\ H_2O$$

et le potentiel d'équilibre prend la forme :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(U(OH)_4(s)/U(s)) + \frac{0,06}{4}\log(h^4) \\ &= E^\circ(U(OH)_4(s)/U(s)) - 0,06\text{pH / V.} \end{aligned}$$

Le coefficient directeur de la droite est égal à $-0{,}06$ V.

d) Pour un pH supérieur au pH correspondant au point entouré, l'uranium U^{3+} est instable, il se dismute en uranium U(s) et en uranium $U(OH)_4(s)$. La réaction s'écrit :

$$4\ U^{3+} \quad + \quad 12\ H_2O \quad = \quad 3\ U(OH)_4\ (s) \quad + \quad U\ (s) \quad + \quad 12\ H^+.$$

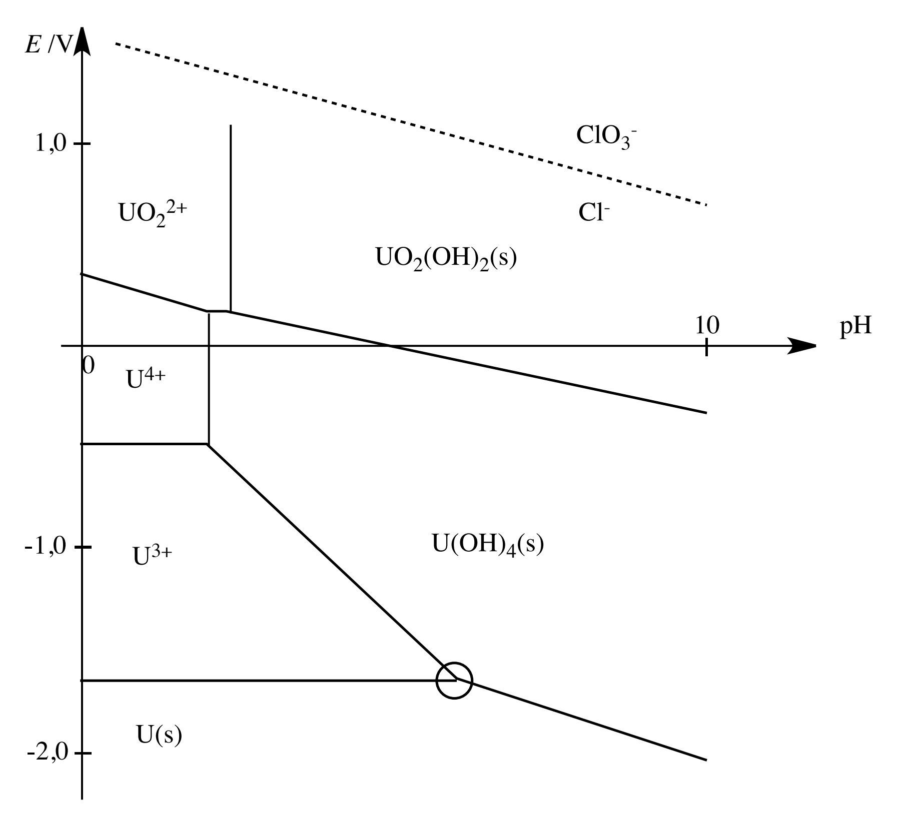
e) La demi-équation associée au couple ClO_3^-/Cl^- s'écrit :

$$ClO_3^- \quad + \quad 6\ H^+ \quad + \quad 6\ e^- \quad = \quad Cl^- \quad + \quad 3\ H_2O$$

et le potentiel d'équilibre prend la forme :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(ClO_3^-/Cl^-) + \frac{0,06}{6}\log\left(\frac{h^6[ClO_3^-]}{[Cl^-]}\right) \\ &= E^\circ(ClO_3^-/Cl^-) - 0,06\text{pH} = 1,45 - 0,06\text{pH / V.} \end{aligned}$$

Le diagramme relatif aux espèces ClO_3^- et Cl^- est superposé figure ci-dessous.



f) L'uranium est oxydé en ions UO_2^{2+}.
g) UO_2 est une forme de l'uranium de nombre d'oxydation +IV. La réaction s'écrit :

$$3\ UO_2 \quad + \quad ClO_3^- \quad + \quad 6\ H^+ \quad = \quad 3\ UO_2^{2+} \quad + \quad Cl^- \quad + \quad 3\ H_2O.$$

10.11 Méthode de titrage des ions sulfure

1. Le nombre d'oxydation du soufre est égal à 0 pour S, +VI pour SO_4^{2-} ou HSO_4^- et −II pour H_2S, HS^- et S^{2-}. Ces résultats permettent d'attribuer les différents domaines : A : HSO_4^- ; B : S ; C : H_2S ; D : SO_4^{2-} ; E : HS^- et F : S^{2-}.
2. La demi-équation d'oxydoréduction relative au couple SO_4^{2-}/S^{2-} s'écrit :

$$SO_4^{2-} \quad + \quad 8\ H^+ \quad + \quad 8\ e^- \quad = \quad S^{2-} \quad + \quad 4\ H_2O.$$

Le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) prend la forme :

$$E = E^\circ(SO_4^{2-}/S^{2-}) + \frac{0,06}{8}\log\left(\frac{h^8[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]}\right) = E^\circ(SO_4^{2-}/S^{2-}) - 0,06\text{pH / V}$$

en utilisant les conventions habituelles. Le coefficient directeur est donc égal à −0,06 V.

3. Le soufre se dismute en ions hydrogénosulfure HS^- et en ions sulfate SO_4^{2-} (en milieu moyennement basique). Si le milieu devient très basique, la réaction de dismutation produit des ions sulfure S^{2-} et des ions sulfate SO_4^{2-}. Les deux réactions s'écrivent :

$$4\ S \quad + \quad 5\ HO^- \quad = \quad SO_4^{2-} \quad + \quad 3\ HS^- \quad + \quad H_2O$$

et :

$$4\ S \quad + \quad 8\ HO^- \quad = \quad SO_4^{2-} \quad + \quad 3\ S^{2-} \quad + \quad 4\ H_2O.$$

4. Le dioxygène est associé au domaine du diagramme potentiel-pH situé au-dessus de la droite d'équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ / V avec les conventions habituelles. Ce domaine est disjoint de celui du sulfure d'hydrogène. Une réaction d'oxydoréduction est par conséquent envisageable entre les deux espèces (le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre tandis que le dioxygène est réduit en eau). La formation de soufre explique le trouble jaunâtre. Notons que l'oxydation par le dioxygène n'est pas poussée jusqu'à obtenir des ions sulfate ou hydrogénosulfate à cause de la cinétique (lente) de ce processus.
5. Couple I_3^-/I^-. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$3\ I^- \quad = \quad I_3^- \quad + \quad 2\ e^-$$

et le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) prend la forme :

$$E_1 = E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right) = E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{1}{c_{\text{tra}}^2}\right) = 0{,}60\ \text{V}.$$

Couple IO_3^-/I_3^-. La demi-équation d'oxydoréduction s'écrit :

$$9\ H_2O \quad + \quad I_3^- \quad = \quad 3\ IO_3^- \quad + \quad 18\ H^+ \quad + \quad 16\ e^-$$

et le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) prend la forme :

$$\begin{aligned} E_2 &= E^\circ(IO_3^-/I_3^-) + \frac{0,06}{16}\log\left(\frac{h^{18}[IO_3^-]^3}{[I_3^-]}\right) \\ &= 1,17 + \frac{0,06}{16}\log\left(c_{\text{tra}}^2\right) - \frac{18}{16}0,06\text{pH} = 1,16 - 0,0675\text{pH / V}. \end{aligned}$$

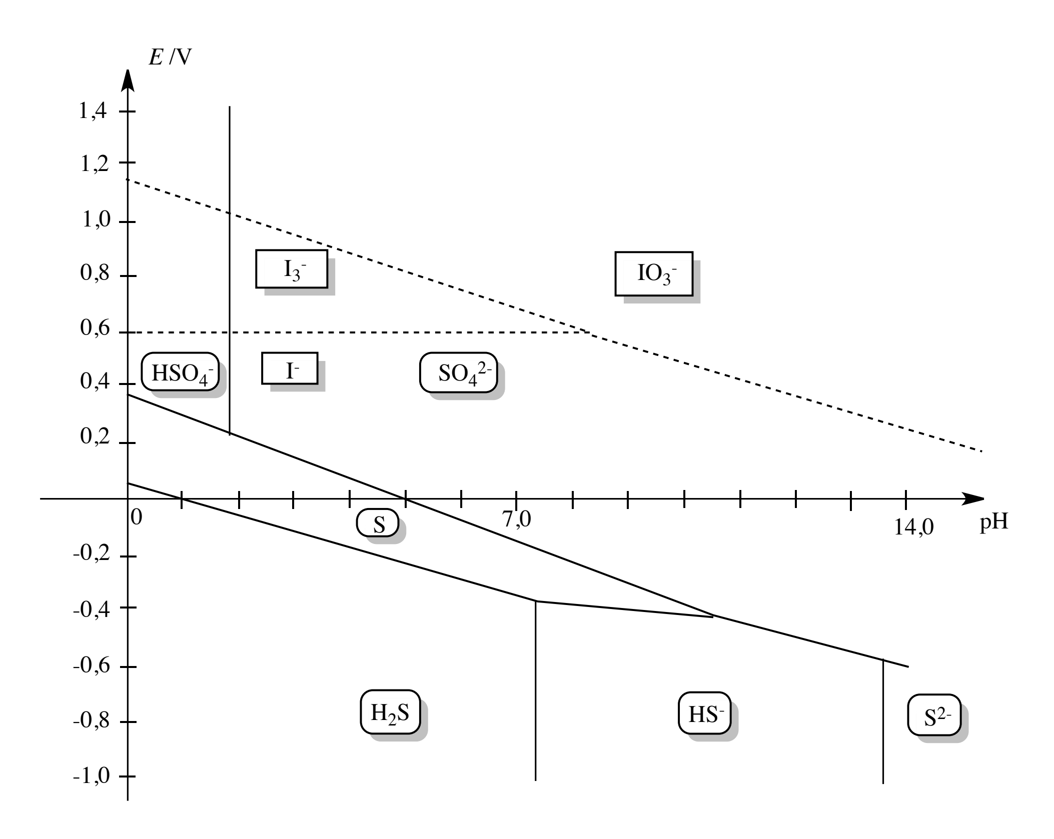
L'ion I_3^- se dismute dès que $E_2 < E_1$, c'est-à-dire dès que $\text{pH} > 8,3$. Il convient alors d'envisager le couple d'oxydoréduction IO_3^-/I^- dont la demi-équation s'écrit :

$$3\ H_2O \quad + \quad I^- \quad = \quad IO_3^- \quad + \quad 6\ H^+ \quad + \quad 6\ e^-.$$

Le potentiel d'oxydoréduction (potentiel d'équilibre) prend la forme :

$$E_3 = E^\circ(IO_3^-/I^-) + \frac{0,06}{6}\log\left(\frac{h^6[IO_3^-]}{[I^-]}\right) = E^\circ(IO_3^-/I^-) - 0,06\text{pH / V}.$$

Il est inutile de déterminer *numériquement* la valeur du potentiel standard $E^\circ(IO_3^-/I^-)$: le diagramme est tracé par continuité en $\text{pH} = 8,3$, ce qui donne $E = 1,10 - 0,06\text{pH}$ / V. Le résultat est présenté figure ci-dessous (les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'iode).



6. 1ère étape : le diiode en présence d'ions iodure est transformé en complexe I_3^- :

$$I_2 \quad + \quad I^- \qquad = \qquad I_3^- .$$

En milieu basique, l'ion I_3^- se dismute en ions iodure et en ions iodate IO_3^- :

$$3\ I_3^- \quad + \quad 6\ HO^- \qquad = \qquad 8\ I^- \quad + \quad IO_3^- \quad + \quad 3\ H_2O.$$

2ème étape : la superposition des diagrammes $E-$ pH montre que les ions iodate formés réagissent avec les ions sulfure selon la réaction :

$$4IO_3^- \quad + \quad 3\ S^{2-} \qquad = \qquad 4\ I^- \quad + \quad 3\ SO_4^{2-}.$$

3ème étape : par passage en milieu acide, les ions iodate encore présents réagissent sur les ions iodure pour conduire à I_3^- :

$$IO_3^- \quad + \quad 8\ I^- \quad + \quad 6\ H^+ \qquad = \qquad 3\ I_3^- \quad + \quad 3\ H_2O.$$

4ème étape : l'ion I_3^- est titré par les ions thiosulfate :

$$I_3^- \quad + \quad 2\ S_2O_3^{2-} \qquad = \qquad 3\ I^- \quad + \quad S_4O_6^{2-}.$$

7. La quantité de matière en ions I_3^- est égale à $n_1 = \frac{1}{2}0,1.22,4.10^{-3} = 1{,}1.10^{-3}$ mol. La quantité de matière en ions iodate IO_3^- en excès est égale à $n_2 = \frac{1}{3}n_1 = 3{,}7.10^{-4}$ mol. La quantité de matière en ions iodate consommée vaut par conséquent : $n_3 = \frac{1}{3}0,1.20.10^{-3} - \frac{1}{3}n_1 = 2{,}9.10^{-4}$ mol. Cette quantité de matière est directement liée à la quantité de matière en ions sulfure n_4 : $n_4 = \frac{3}{4}n_3 = 2{,}2.10^{-4}$ mol. La concentration en ions sulfure est donc $c = \frac{2,2.10^{-4}}{20.10^{-3}} = 1{,}1.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

Index

A

abondance isotopique, 75
absorbance, 232
acide
- acétique, 381
- chlorhydrique, 380
- faible, 379
- fort, 379
- nitrique, 380
- phosphorique, 380
- sulfurique, 380

acte élémentaire, 194
actinide, 109
activité, 29
ADN, 259
affinité électronique, 111
agrégat moléculaire, 258
allotrope, 12
ammoniac, 381
ampholyte, 382, 396
amphotère, 382, 396
anode, 529
antineutrino, 19
autoprotolyse, 382
avancement, 23, 42
- maximal, 25
- volumique, 206

B

base
- faible, 379
- forte, 379

bloc, 109
- d, 119
- p, 117, 120
- s, 116, 119

C

calomel, 540
capacité d'une pile, 537
capillarité, 7
carbone 14, 210
catalyse par transfert de phase, 278
catalyseur, 216
cathode, 529
cation, 313, 314
cellule conductimétrique, 268
charge formelle, 156
chromatographie, 277
classification périodique, 101
coefficient
- d'extinction molaire, 88
- de dissociation, 26, 393
- de partage, 45, 274

colonne, 103, 107
compacité, 322, 323
complexe, 465
concentration, 31
conductance, 268
conductimétrie, 195, 196, 199
conductivité, 268
- corrigée, 411
- ionique, 270

configuration électronique, 90, 92
- excitée, 92
- fondamentale, 92

constante
- d'acidité, 382, 423
- d'équilibre, 33, 42
  - d'oxydoréduction, 548

de MADELUNG, 315, 316
de basicité, 383, 423
de cellule, 268
de vitesse, 192
apparente, 202
diélectrique, 248, 261
globale de dissociation, 465
globale de formation, 465
radioactive, 209
convention
de tracé, 606
de travail, 606
coordinence, 322, 326, 332
corps
pur, 29
simple, 29
corpusculaire, 78
couche quantique, 88
couple acide-base, 381
courbe
d'étalonnage, 88
de fusion, 14
de sublimation, 14
de vaporisation, 14
cristal
covalent, 317, 340
ionique, 314, 317, 344
liquide, 10
métallique, 310, 312, 317
moléculaire, 319, 320
parfait, 306

D

dégénérescence
d'un niveau d'énergie, 90
de l'ordre d'une réaction, 208
délocalisation des électrons, 165
demi-équation d'oxydoréduction, 517
demi-équivalence, 558, 561
demi-pile, 529
densité, 29, 30
déplacement d'équilibre, 40
diagramme
d'existence, 462, 475
de FROST, 552
de phases, 14
de prédominance, 386, 543
de situation, 609
potentiel-pH, 605
diamagnétisme, 98
diamant, 317, 318, 340
diffraction des rayons X, 305, 318
dilatométrie, 195
dismutation, 528, 550, 551, 554
distance internucléaire, 317
domaine
d'existence, 606
de HENDERSON, 415
de prédominance, 606
dosage
acido-basiques, 196
d'oxydo-réduction, 196
par complexation, 196
par précipitation, 196
double équivalence, 558, 561

E

échelle
d'ALLRED-ROCHOW, 114
d'acidité, 384
de MULLIKEN, 114
de PAULING, 114
de potentiels, 545
de potentiels standard, 546
effet
d'ion commun, 464
nivelant, 385
électrode, 529
à gaz, 539
au calomel saturée, 540
au chlorure d'argent, 542
au sulfate mercureux, 542
de deuxième espèce, 540
de première espèce, 538
de référence, 540–542
de troisième espèce, 542
de verre, 404
indicatrice, 538

métallique, 538
standard à hydrogène, 540
électrolyte
faible, 266
fort, 266
électron, 71
célibataire, 159
de cœur, 96, 150
de valence, 96, 150, 152
non apparié, 159
électronégativité, 114, 321
élément
chimique, 29, 74
de symétrie, 308, 309
de transition, 108
énergie
d'activation, 215, 230, 231
d'ionisation, 111
de cohésion, 310, 321
de première ionisation, 313
équation
d'ARRHÉNIUS, 213, 215
de NERNST, 533
de pile, 532
équation-bilan, 194
équilibre
de contrôle, 390
de solubilité, 460
équivalence, 401
erreur, 402
état
fondamental, 83
supercritique, 16
extraction liquide-liquide, 45, 273

F

facteur
d'ARRHÉNIUS, 214
préexponentiel, 214
famille, 103, 107
fission nucléaire, 21
fluide, 2
force électromotrice, 530, 536
forme
allotropique, 318
mésomère, 164
fraction
massique, 30
molaire, 6, 30
frontière, 605

G

gaz, 3
d'électrons, 313, 314
noble, 319
parfait, 4, 306
rare, 118
réel, 5
graphite, 318, 321

H

habitabilité, 328–330
halogènes, 118, 121
halogénure, 123
hydroxyde
amphotère, 474
amphotère, 618
solide, 474
hypervalence, 160

I

incertitude, 402
indicateur coloré, 408
d'oxydoréduction, 559
interaction
de DEBYE, 250
de KEESOM, 249
de LONDON, 252
de VAN DER WAALS, 249, 311, 320, 321
de dispersion, 252
ion
hydrogénoïde, 83
monoatomique, 156
isobestique, 425
isomérisation, 232
isotope, 75

K

kevlar, 259

L
lacune électronique, 155
lanthanide, 108
lavage, 274
liaison
  covalente, 311, 321
  hydrogène, 254, 311, 320
  ionique, 311, 321
  métallique, 311, 313, 314, 321
ligne, 103, 107
liquide, 7
loi
  d'action de masse, 33
  de BEER-LAMBERT, 87
  de BRAGG, 305
  de constance des angles, 303
  de dilution d'OSTWALD, 393
  de modération, 41, 464
longueur de liaison, 168
lumière, 78

M
maille, 307–310
  conventionnelle, 309, 310
  cristalline, 310
  de structure, 310, 326, 332
  élémentaire, 310
  hexagonale, 332, 334
  multiple, 307–309, 332
  primitive, 308, 309
  simple, 307–309
manométrie, 195
masse
  atomique, 75
  volumique, 29
médiamutation, 528, 554
ménisque, 8
mésomérie, 164
mésophase, 10
métal, 105
  alcalin, 116, 121
  alcalino-terreux, 116, 121
  de transition, 108, 119
métalloïde, 105
métastabilité, 548
méthode
  d'intégration, 203, 208
  de FAJANS, 482
  de GRAN, 409, 415
  de GUGGENHEIM, 212
  de MOHR, 481
  de VOLHARD, 483
  des vitesses initiales, 202, 203
  différentielle, 200, 202, 208
miscibilité, 267
mobilité, 269
modèle
  de DRUDE-LORENTZ, 313
  du gaz d'électrons, 313
moment dipolaire
  induit, 250
  permanent, 249
motif, 309, 310

N
neutrino, 20
neutron, 71
nœud du réseau, 306–310, 326
nombre
  d'oxydation, 522
  de masse, 74
  quantique
    magnétique, 89
    magnétique de spin, 91
    principal, 88
    secondaire, 89
  stoechiométrique, 22
noyau, 74
numéro atomique, 74

O
opération de symétrie, 308
orbitale
  atomique, 88, 89
  vide, 155
ordre, 203

courant, 194, 202, 203
d'une réaction, 192, 202, 203, 208
deux, 203, 205–208
global, 192
initial, 202, 203
partiel, 192
un, 203, 204, 206, 208
zéro, 203, 204, 208
premier ordre apparent, 208
pseudo-premier ordre, 207, 208
oxydant, 517
oxydation, 518
oxyde, 117

P

paire
d'ions, 262
de valence, 152
paramagnétisme, 98
paramètre
de maille, 328
du réseau, 305
période, 103
permittivité
du vide, 248
relative, 248, 261
pH, 383
phase, 2
mobile, 277
stationnaire, 277
pile, 529
DANIELL, 530, 536
de concentration, 538
plan réticulaire, 305
pOH, 383
point
anguleux, 483
critique, 16
triple, 16
polarisabilité, 250, 251
polarité
d'une molécule, 171
des molécules, 169
polyacide, 380
polybase, 380
pont
ionique, 529
salin, 530
population, 322, 323, 326
positon, 19
potentiel
d'oxydoréduction, 532
standard, 533
apparent, 535
potentiométrie, 195
précipité, 459
pression, 3
de vapeur saturante, 9, 15
partielle, 6, 32
standard, 32
principe de PAULI, 91, 94, 310, 316, 321
produit, 23
de solubilité, 461
ionique, 382
proton, 71

Q

quantification de l'énergie, 78
quotient de réaction, 37, 461

R

radioactivité, 19
rapport frontal, 277
rayon
covalent, 77
de VAN DER WAALS, 253
ionique, 77
métallique, 77
réactif, 22
limitant, 25
réaction
complexe, 194
composée, 194
d'oxydoréduction, 519
explosive, 212
globale de dissociation, 465
globale de formation, 465
limitée, 25

prépondérante, 389
généralisée, 467, 469
quantitative, 389
simple, 194
totale, 25
recristallisation, 276
redissolution de solide, 467
réducteur, 313, 517
réduction, 518
réfractométrie, 195
règle
de HUND, 95
de KLECHKOWSKI, 93
de l'octet, 151
du duet, 151
rendement, 25
représentation de LEWIS, 153
réseau, 305–307
hexagonal, 318
rétrodismutation, 528

S

série
de BALMER, 82
de BRACKETT, 82
de HUMPHREYS, 82
de LYMAN, 82
de PASCHEN, 82
de PFUND, 82
site
cristallographique, 327
octaédrique, 327, 328, 330, 334
tétraédrique, 327–330
solide
amorphe, 12
covalent, 317, 318, 320, 321
cristallin, 11
ionique, 320, 321
métallique, 320, 321
moléculaire, 320
semi-cristallin, 12
solubilité, 267, 463
soluté, 31, 32
solution, 32
équivalente, 390
solvant, 31, 32, 45
d'extraction, 273
de recristallisation, 276
dissociant, 262
éluant, 277
ionisant, 263
polaire, 263
protique, 264
solvatation, 261, 265
soude, 381
sous-couche quantique, 89
spectre
d'émission, 80
d'absorption, 81, 424
de raies, 81
spectrophotométrie, 195, 197, 232
spectroscopie
infra-rouge, 260
UV/Visible, 86
spin, 91, 310
structure
cubique faces centrées, 325
hexagonale compacte, 325, 332
superposition de diagrammes, 616
symétrie du réseau, 308
symbole
de LEWIS, 152
de mouvement électronique, 166
système
fermé, 189
homogène, 189
isotherme, 189

T

tableau d'avancement, 24
temps
de demi-réaction, 208, 229, 235
de demi-vie, 209
tension à vide, 530, 536
tension superficielle, 7
titrage
acido-basique, 404
conductimétrique, 410, 416

direct, 401
en retour, 402
indirect, 401, 402
par précipitation, 478
par réaction d'oxydoréduction, 555
pHmétrique, 404, 413
simultané, 418
successif, 418
transformation
chimique, 22
nucléaire, 18
physique, 13, 44
transition
entre états, 79, 82
vitreuse, 13
transmutation nucléaire, 19
trempe chimique, 196
destruction d'un catalyseur, 197
dilution, 196
refroidissement, 196
triangle de KETELAAR, 321

V

variété allotropique, 12
viscosité, 7
vitesse
de disparition d'un réactif, 190
de formation d'un produit, 190
de réaction, 191
extensive de réaction, 190
volume
de polarisabilité, 251
équivalent, 402
molaire, 5